

**MODIFICACIÓN DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE A PARTIR DE LA
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL ELECTROLITO POLIMÉRICO PVA/TiO₂:
10% PARA LA GENERACIÓN DE ENERGÍA RENOVABLE**

VÍCTOR ANDRÉS BONILLA HURTADO

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE OCCIDENTE
FACULTAD DE INGENIERIA
DEPARTAMENTO DE OPERACIONES Y SISTEMAS
PROGRAMA DE INGENIERIA INDUSTRIAL
SANTIAGO DE CALI
2011**

**MODIFICACIÓN DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE A PARTIR DE LA
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL ELECTROLITO POLIMÉRICO PVA/TiO₂:
10% PARA LA GENERACIÓN DE ENERGÍA RENOVABLE**

VÍCTOR ANDRÉS BONILLA HURTADO

**Proyecto de Grado para optar al título de
Ingeniero Industrial**

Director

GLADIS MIRIAM APARICIO ROJAS

Magíster en Ciencias - Física, Universidad del Valle

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE OCCIDENTE
FACULTAD DE INGENIERIA
DEPARTAMENTO DE OPERACIONES Y SISTEMAS
PROGRAMA DE INGENIERIA INDUSTRIAL
SANTIAGO DE CALI
2011**

Nota de aceptación:

Aprobado por el Comité de Grado en cumplimiento de los requisitos exigidos por la Universidad Autónoma de Occidente para optar al título de Ingeniero Industrial.

RUBÉN ANTONIO VARGAS
Jurado

GEOVANNI MEDINA VARGAS
Jurado

Santiago de Cali, 02 de Junio de 2011

Para mi querida novia, con todo mi:

$$y(x) = -4,5 \cos(x)(1 + 2\cos(x)) + (\cos^2 x)^{1/8} + 2,5$$

AGRADECIMIENTOS

El autor de este proyecto desea expresar su más sincero agradecimiento a las personas y organizaciones que colaboraron durante el proceso de elaboración, revisión, culminación y evaluación de este trabajo:

A **DIOS** y a **MI FAMILIA** por el apoyo incondicional que me ofrecieron durante mi proceso de formación, por sus palabras de aliento y motivación, y en especial, por darle sentido a mi vida y las cosas que hago.

A mi directora de proyecto de grado, la **DOCTORA GLADIS MIRIAM APARICIO ROJAS**, por sus valiosísimos aportes e ideas, por su paciencia y por dedicar gran parte de su tiempo en el desarrollo y mejoramiento de este trabajo. Sin lugar a dudas, este proyecto no hubiese podido ser culminado, sin su inestimable apoyo.

Al grupo **GINSAI** de la Universidad Autónoma de Occidente, al **GRUPO DE TRANSICIONES DE FASE EN SISTEMAS NO METÁLICOS** de la Universidad del Valle, y a todos sus integrantes, por colocar a disposición de este trabajo todos los recursos necesarios para su ejecución. Además por sus significativas críticas que permitieron perfeccionar este proyecto.

A los **DOCENTES DE LA UAO**, en especial a los del **PROGRAMA DE INGENIERÍA INDUSTRIAL** por su sublime conocimiento y vocación de docencia, mediante los cuales impregnaron de sabiduría sus clases y me permitieron *aprender a prender*, lo cual me permite enfrentarme al entorno laboral de una forma más competitiva.

A los jurados, los doctores **RUBÉN VARGAS** y **GIOVANNI MOSQUERA**, por sus valiosos aportes y críticas constructivas con los cuales contribuyeron para mejorar este proyecto de forma significativa.

CONTENIDO

	pág.
CONTENIDO	6
RESUMEN	17
INTRODUCCIÓN	18
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	20
1.1. ENUNCIADO DEL PROBLEMA	20
1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	21
1.3. ANTECEDENTES	22
2. JUSTIFICACIÓN	26
3. OBJETIVOS	28
3.1. OBJETIVO GENERAL	28
3.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS	28
4. MARCO TEÓRICO	29
4.1. NATURALEZA DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE	29
4.1.1. Historia	30
4.1.2. Estado del arte	31
4.1.3. Componentes	32
4.1.3.1. Electroodos porosos de difusión gaseosa y catalizadores	33
✓ Electrodo de oxidación del Hidrógeno	34
✓ Electrodo de reducción del Oxígeno	35
4.1.3.2. Electrolitos	35

4.1.4.	Tipos de celdas de combustible	36
4.1.4.1.	Celdas de combustible poliméricas (PEMFC)	37
4.1.5.	Aplicaciones	39
4.1.5.1.	Energía Eléctrica Estacionaria	40
4.1.5.2.	Transporte	40
4.2.	ENERGÍA RENOVABLE	41
4.2.1.	Crisis de abastecimiento energético	41
4.2.2.	Contaminación energética	44
4.2.3.	Energía Renovable: respuesta a los problemas del sector energético	47
4.2.4.	El hidrógeno como vector energético	47
4.3.	ELECTROLITOS POLIMÉRICOS SÓLIDOS	50
4.3.1.	Conducción electrónica Vs. conducción iónica	51
4.3.2.	Electrolitos Poliméricos	52
4.3.2.1.	Propiedades térmicas	43
4.3.2.2.	Propiedades de conducción	54
4.3.3.	El fenómeno de conducción en los electrolitos poliméricos	55
4.3.3.1.	Modelo de conducción de Arrhenius	56
4.3.3.2.	Efecto de la humedad en la conductividad de los SPEs	58
4.4.	REACTIVOS Y FUNCIONES	59
4.4.1.	Polyvinyl alcohol (PVOH, PVA, o PVAL)	59
4.4.1.1.	Óxido de Titanio (TiO_2)	60
4.4.1.2.	Dopaje con hidróxido de potasio (KOH)	62
4.4.1.3.	Reticulación con Glutaraldehído (GA)	63

5. MÉTODOS EXPERIMENTALES	65
5.1. REACTIVOS Y PROCESOS DE PREPARACIÓN DE LA MEA	65
5.1.1. Procesos de producción del electrolito polimérico	66
5.1.1.1. Síntesis del composito PVA/TiO ₂ :10%	66
5.1.1.2. Reticulación con Glutaraldehído de las membranas	69
5.1.1.3. Dopaje con KOH de las membranas	71
5.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS	72
5.2.1. Análisis Térmico	73
5.2.1.1. Termogravimetría (TG)	73
5.2.1.2. Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)	79
5.2.2. Espectroscopía de Impedancias AC	84
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	90
6.1. ESTUDIOS DE TERMOGRAVIMETRÍA (TG)	90
6.1.1. Estabilidad térmica del composito PVA/TiO ₂ :10%	90
6.1.2. Estabilidad térmica del composito PVA/TiO ₂ :10% + GA	92
6.1.3. Estabilidad térmica del PVA/TiO ₂ :10% y PVA/TiO ₂ :10%+GA+KOH	97
6.2. ESTUDIOS DE CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC)	102
6.2.1. Efecto del TiO ₂ en el comportamiento térmico del PVA	102
6.2.2. Estabilidad térmica del composito PVA/TiO ₂ :10% + GA	105
6.2.3. Estabilidad térmica del PVA/TiO ₂ :10% y PVA/TiO ₂ :10%+GA+KOH	109
6.3. ESTUDIOS DE IMPEDANCIA COMPLEJA	117
6.3.1. Conductividad iónica del composito PVA/TiO ₂ :10%	118
6.3.2. Conductividad iónica del composito PVA/TiO ₂ :10% + GA	120

6.3.3. Conductividad iónica del PVA/TiO ₂ :10% y PVA/TiO ₂ :10%+ GA+KOH	124
6.4. PVA/TiO ₂ :10% Vs. SPEs COMERCIALES	131
6.4.1. Caracterización física	132
6.4.2. Proceso de manufacturación	133
6.4.3. Costos de producción	135
7. CONCLUSIONES	136
8. RECOMENDACIONES	138
BIBLIOGRAFIA	139

LISTA DE CUADROS

	pág.
Cuadro 1. Características de las celdas de combustible desarrolladas	37
Cuadro 2. Demanda energética mundial (GTOE)	43
Cuadro 3. Fuentes para la producción de hidrógeno	48
Cuadro 4. Comparación entre el hidrógeno y combustibles tradicionales	50
Cuadro 5. Valores típicos de conductividad para diferentes materiales	52
Cuadro 6. Cantidades de los reactivos empleados en la reticulación	72
Cuadro 7. Estudios típicos de impedancia	88
Cuadro 8. Temperaturas para las curvas DTG de membranas reticuladas	95
Cuadro 9. Pérdida de masa del composito PVA/TiO₂:10% puro y con GA	97
Cuadro 10. Temperaturas de los picos para las curvas DTG de las membranas reticuladas	100
Cuadro 11. Valores de pérdida de masa del composito PVA/TiO₂:10% puro y reticulado expuestos a KOH	102
Cuadro 12. Información de las anomalías térmicas del composito PVA/TiO₂:10% puro y reticulado	108
Cuadro 13. Información de las anomalías térmicas del composito ionizado PVA/TiO₂:10% puro y reticulado	111
Cuadro 14. Conductividad del composito PVA/TiO₂:10% entre 40 y 80 °C	119
Cuadro 15. Conductividad de los compositos PVA/TiO₂:10% reticulados durante 18 y 24 horas entre 30 y 80 °C	122

Cuadro 16. Modelo de Arrhenius para las membranas pura y reticuladas por 18 y 24 horas	123
Cuadro 17. Conductividad de los compositos ionizados en KOH - PVA/TiO₂:10% puro y reticulados durante 18 y 24 horas entre 30 y 140 °C	127
Cuadro 18. Modelo de Arrhenius para las membranas ionizadas, pura y reticuladas por 18 y 24 horas	129
Cuadro 19. Costos de la materia prima para la elaboración de las membranas poliméricas	135

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Celda electroquímica de Grove	30
Figura 2. Combustión normal y celdas de combustible	31
Figura 3. Esquema de funcionamiento de una pila de combustible	32
Figura 4. Zona de las tres fases de una celda de combustible	33
Figura 5. Poros de difusión gaseosa de doble capa	34
Figura 6. Proyección de la demanda energética para el 2035	44
Figura 7. Cambios en la temperatura mundial a nivel superficial	46
Figura 8. Emisiones anuales mundiales de GEI antropógenos 1970 – 2004	46
Figura 9. Concentraciones de GEI antropógenos en 2004	47
Figura 10. Participación sectorial en las emisiones de GEI antropógenos 2004	47
Figura 11. El vector hidrógeno desde la producción hasta el consumo	50
Figura 12. Formación de PEO a partir de la polimerización del Óxido de etileno	43
Figura 13. Tipos de cadenas poliméricas	53
Figura 14. Estructuras cristalina y amorfa de una cadena polimérica	54
Figura 15. β-Caroteno de la zanahoria con conjugación extendida	56
Figura 16. Reactivos utilizados en la preparación de las membranas	60
Figura 17. Estructura molecular del PVA	61
Figura 18. Estructura molecular del TiO₂ – Rojo: Oxígeno; Gris – Titanio	62

Figura 19. Estructura molecular del KOH	63
Figura 20. Estructura molecular del Glutaraldehído (GA)	64
Figura 21. Proceso de mezclado de PVA y TiO₂	67
Figura 22. Cubetas de vidrio para la preparación de membranas	68
Figura 23. Campana desecadora	68
Figura 24. 50ml de disolución para cross-linking	70
Figura 25. Membranas en proceso de reticulación	71
Figura 26. Membrana polimérica sumergida en disolución de KOH	72
Figura 27. Secado de las membranas posterior a la ionización	73
Figura 28. Textura de las membranas posterior a la ionización	73
Figura 29. Esquema de una curva TG	75
Figura 30. Esquema de una Termo-balanza	76
Figura 31. Clasificación de las curvas TG	77
Figura 32. Representación gráfica de la tasa de variación de masa	78
Figura 33. Curvas TG y DTG	79
Figura 34. Termogravímetro TA Instruments TGA 2025	80
Figura 35. Muestra empleada en estudios TG	80
Figura 36. Esquema básico de un sistema DSC	81
Figura 37. Representación idealizada de los procesos comunes en DSC	82
Figura 38. Calorímetro Diferencial de Barrido TA Instruments DSC 2920	84
Figura 39. Muestra empleada en estudios DSC	85
Figura 40. Celda utilizada para medidas de impedancia	87
Figura 41. Circuito y diagrama de impedancias de un sistema ideal	88

Figura 42. Montaje experimental para estudios de conductividad	89
Figura 43. Termograma de una membrana de PVA	92
Figura 44. Termograma del composito PVA/TiO₂:10%	93
Figura 45. Termograma del composito PVA/TiO₂:10% + 6h GA	94
Figura 46. Termograma del composito PVA/TiO₂:10% + 18h GA	94
Figura 47. Termograma del composito PVA/TiO₂:10% + 24h GA	95
Figura 48. Efecto dela reticulación en el composito PVA/TiO₂:10%	96
Figura 49. Termograma del composito PVA/TiO₂:10% ionizado en KOH	98
Figura 50. Termograma del composito PVA/TiO₂:10% + 6h GA +24h KOH	99
Figura 51. Termograma del composito PVA/TiO₂:10% + 18h GA +24h KOH	99
Figura 52. Termograma del composito PVA/TiO₂:10%+24hGA+24hKOH	100
Figura 53. Ionización en el composito PVA/TiO₂:10% puro y reticulado	99
Figura 54. Termograma DSC de una membrana de PVA pura	102
Figura 55. Termograma DSC del composito PVA/TiO₂:10%	103
Figura 56. Muestra de PVA/TiO₂:10% pura antes y después del DSC	104
Figura 57. Termograma DSC del composito PVA/TiO₂:10% + 6h GA	105
Figura 58. Termograma DSC del composito PVA/TiO₂:10% + 18h GA	105
Figura 59. Termograma DSC del composito PVA/TiO₂:10% + 24h GA	106
Figura 60. Muestra de PVA/TiO₂:10% reticulada por 24 horas antes y después del DSC	106
Figura 61. Efecto de la reticulación en el composito PVA/TiO₂:10%	107
Figura 62. Termograma DSC del composito PVA/TiO₂:10% + 24h KOH	109
Figura 63. DSC del composito PVA/TiO₂:10% + 6h GA + 24h KOH	110

Figura 64. DSC del composito PVA/TiO₂:10% + 18h GA + 24h KOH	110
Figura 65. DSC del composito PVA/TiO₂:10% + 24h GA + 24h KOH	111
Figura 66. Efecto del proceso de ionización en el composito PVA/TiO₂:10% puro y reticulado	113
Figura 67. Muestra de PVA/TiO₂:10% ionizada pura y reticulada durante 24 horas después del estudio DSC	114
Figura 68. Ampliación de los termogramas DSC de las membranas PVA/TiO₂:10% ionizadas y reticuladas durante 18 y 24 horas para bajas temperaturas	116
Figura 69. Diagrama de Niquist del composito PVA/TiO₂:10% puro para temperaturas entre 40 y 80 °C	118
Figura 70. Diagrama de Niquist del composito PVA/TiO₂:10% reticulado durante 18 horas para temperaturas entre 30 y 80 °C	120
Figura 71. Diagrama de Niquist del composito PVA/TiO₂:10% reticulado durante 24 horas para temperaturas entre 30 y 80 °C	121
Figura 72. Log. Conductividad Vs. 1000/T para el sistema PVA/TiO₂:10% puro y reticulado durante 18 y 24 horas	123
Figura 73. Ajuste de Arrhenius para el sistema PVA/TiO₂:10% puro y reticulado durante 18 y 24 horas	124
Figura 74. Diagrama de Niquist del composito PVA/TiO₂:10% ionizado en KOH para temperaturas entre 30 y 140 °C	125
Figura 75. Diagrama de Niquist del composito PVA/TiO₂:10% reticulado por 18 horas e ionizado en KOH para temperaturas entre 30 y 140 °C	126

Figura 76. Diagrama de Niquist del composito PVA/TiO₂:10% reticulado por 24 horas e ionizado en KOH para temperaturas entre 30 y 140 °C	126
Figura 77. Log. Conductividad Vs. 1000/T para los sistemas ionizados PVA/TiO₂:10% puro y reticulado durante 18 y 24 horas	128
Figura 78. Ajuste de Arrhenius para el sistema ionizado PVA/TiO₂:10% puro y reticulado durante 18 y 24 horas	130
Figura 79. Membrana de Nafión (Electrochem, INC)	132
Figura 80. Composito polimérico PVA/TiO₂:10% + 24h GA + 24h KOH	132
Figura 81. Proceso de elaboración del composito PVA/TiO₂:10% + 24h GA + 24h KOH	134

RESUMEN

Se preparo el novedoso y económico composito polimérico PVA/TiO₂ mediante el método de evaporación lenta del solvente. Se empleo el proceso de reticulación con Glutaraldehído (GA) y de ionización en Hidróxido de potasio (KOH) para mejorar la conexión entre las cadenas poliméricas del PVA y las nanopartículas de TiO₂, hidratar las membranas y mejorar las propiedades térmicas y de conducción iónica.

Las propiedades características de las membranas poliméricas desarrolladas y los efectos de los procesos de reticulación e ionización sobre tales propiedades, fueron examinadas mediante las técnicas de Termogravimetría (TG), de Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) y Espectroscopía de Impedancias (IE).

Los compositos poliméricos PVA/TiO₂ presentaron un rendimiento térmico y eléctrico apto para la elaboración de electrolitos poliméricos sólidos (SPEs) con aplicación en celdas de combustible de intercambio protónico (PEMFC), con una estabilidad térmica hasta los 200 °C y con conductividades iónica del orden de 10⁻² Scm⁻¹ a 80 °C.

Finalmente, se analiza la posibilidad de sustituir los electrolitos de las PEMFC comerciales, con el nuevo composito PVA/TiO₂ + GA + KOH; a nivel del rendimiento térmico y eléctrico, como en relación a los costos de fabricación y los procesos de manufacturación.

INTRODUCCIÓN

Con el objetivo de analizar la posible aplicación de una económica membrana polimérica como electrolito sólido en el campo de los dispositivos electroquímicos, en especial el de las celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones PEMFC (por sus siglas en inglés, Proton exchange membrane fuel cell) [1-28], se elaboró y caracterizó una novedosa membrana electrolítica [23] a base del composito polimérico PVA/TiO₂ mediante el método de evaporación lenta del solvente. Se empleó una razón del 10% de masa del cerámico en relación a la matriz polimérica, buscando desarrollar propiedades conductoras en las cadenas del polímero sin perder sus propiedades.

Se empleó el compuesto Glutaraldehído (GA) como elemento enlazador [29-30], con el fin de mejorar la estabilidad química y térmica del electrolito polimérico; donde sus condiciones de seguridad han sido consultadas en detalle [31]. También se utilizó el compuesto Hidróxido de potasio (KOH) como material dopante, permitiendo así el movimiento de cargas iónicas a través de la membrana polimérica desarrollada. Se elaboraron diferentes membranas mediante la variación del tiempo de exposición a los compuestos GA y KOH, aunque en todas se mantuvo una misma concentración del 10% de TiO₂ en la base polimérica de PVA.

Para analizar el potencial rendimiento del electrolito polimérico en una celda combustible, se estudiaron sus propiedades características mediante las técnicas de Termogravimetría (TG) y Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) [32-33], lo que permitió establecer el grado de estabilidad térmica del composito en relación a la pérdida de peso presentada en función del incremento gradual de temperatura con y sin la adhesión del agente enlazador para diferentes tiempos de exposición.

Según los estudios de TG y de DSC se encontró que el GA refuerza los enlaces entre el PVA y el TiO₂, transformando el compuesto en un material termoestable, cuando inicialmente era termoplástico, el cual ocasionó que el composito PVA/TiO₂ disminuyera su temperatura de operación y perdiera propiedades poliméricas (como la transición vítrea); efectos que se revierten al exponer las membranas al proceso de ionización en KOH.

Por otro lado, se realizaron estudios de conductividad iónica mediante el método de Espectroscopía de impedancia [34-37], lo que permitió evaluar el efecto que tiene la temperatura y los diferentes tiempos de exposición al agente enlazador

(GA) y al material dopante KOH sobre la conductividad de las membranas desarrolladas, con el objetivo de evaluar su rendimiento en el transporte de cargas iónicas. En esta fase experimental se encontró que los procesos de inserción de nanopartículas, de reticulación con GA y de ionización en KOH mejoran la conductividad iónica del polímero hasta en siete órdenes de magnitud (obteniendo una conductividad de hasta 10^{-2} Scm^{-1} , como es el caso del composito PVA/TiO₂:10% + 24h GA + 24h KOH).

Para finalizar, se desarrollo un análisis sobre la viabilidad de sustituir los SPEs comerciales usados en las PEMFC (Nafión), con el novedoso composito PVA/TiO₂:10% + GA + KOH, a partir de los costos producción y los métodos de manufacturación.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1. ENUNCIADO DEL PROBLEMA

Partiendo de la inquietante realidad de que los actuales medios de generación de energía traen consigo altísimos niveles de contaminación, además de que los combustibles que sostienen dichos mecanismos son limitados y se están agotando a una tasa desmedida, es imperativo buscar nuevas fuentes energéticas; que además de satisfacer la elevada demanda energética mundial, sean lo suficientemente amigables con el medio ambiente, para asegurar el sostenimiento de la vida en el planeta.

En la actualidad, se están empleando las celdas de combustible de intercambio protónico (PEMFC) [1-28], para generar energía renovable, las cuales son dispositivos electroquímicos que generan electricidad a través de la conversión directa de la energía química presente en el hidrógeno. Estos dispositivos se caracterizan porque el electrolito que permite el paso de cargas iónicas a través de la celda, es un material polimérico en estado sólido, el cual tiene una función reguladora del transporte de cargas y de repulsión de electrones, permitiendo así que las cargas negativas generen trabajo eléctrico en un circuito externo al dispositivo.

A pesar de las innumerables ventajas que tiene la generación de energía eléctrica a partir de las celdas de combustible tipo PEM, estas se enfrentan a un gran número de inconvenientes que hacen inviable su aplicación a nivel comercial; algunos de estos se presentan a continuación:

En primer lugar, tanto las PEMFC, como las demás celdas de combustible, afrontan un serio problema en relación con el transporte, almacenamiento y suministro del combustible hidrógeno, puesto que éste es un material con un alto poder explosivo, y por tal motivo requiere de sistemas muy confiables y efectivos en su manipulación. Por otro lado, tan solo existen tres mecanismos para el almacenamiento del hidrógeno, a saber: bajo presión, en ambiente criogénico y en hibridación metálica, donde todos presentan una muy baja razón costo beneficio, elevando el costo de consecución del combustible^{1,2}.

¹ COSTAMAGNA, Paola and SRINIVASAN, Supramaniam. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part I. Fundamental scientific aspects, Journal of Power Sources, Volume 102, Issues 1-2, 1 December 2001, p. 242.

² COSTAMAGNA, Paola and SRINIVASAN, Supramaniam. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part II. Engineering, technology development and application aspects, Journal of Power Sources, Volume 102, Issues 1-2, 1 December 2001, p. 253.

Otro de los grandes problemas que dificulta la entrada de las celdas o pilas de combustible en el mercado energético mundial, consiste en los altos costos de materia prima y del proceso de fabricación de dichos dispositivos. Por un lado, los materiales para su elaboración son escasos y de altísimo costo, como por ejemplo el Platino y las membranas de Nafión; los cuales son materiales indispensables en el funcionamiento de las PEMFC. Por su parte, el proceso de fabricación de la celda tipo PEM, requiere de tecnología especializada y de difícil producción en masa, haciendo que la oferta de estos dispositivos sea escasa, y aumentando así su costo unitario.

A partir del contexto presentado en los párrafos anteriores, se requiere con urgencia desarrollar nuevos materiales, medios y tecnologías de fabricación de celdas de combustible, que permitan viabilizar y popularizar el uso de estos dispositivos para la generación de electricidad. Dentro del marco anterior, se requiere del estudio de nuevos materiales para la elaboración de membranas electrolíticas, nuevos y más eficientes mecanismos para la manipulación del hidrógeno, electrodos que optimicen el uso del platino, sistemas de producción de hidrógeno, entre otros.

Para dar frente a las necesidades y problemáticas presentada en párrafos anteriores, específicamente el problema relacionado con la disponibilidad y los costos de los materiales para la elaboración de los electrolitos en las PEMFC, se han realizado algunas investigaciones que tienen como finalidad caracterizar materiales que puedan sustituir las membranas de Nafión, igualando o superando su rendimiento de operación en la celda, además de que sean de fácil manufacturación y de bajo costo.

Desde la perspectiva anterior, actualmente se trabaja intensamente en el desarrollo de una generación de electrolitos sólidos que reemplacen a los líquidos (soluciones alcalinas ó ácidas) y que presenten alta conductividad iónica en un amplio rango de temperaturas incluyendo la del ambiente (25°C), basados en materiales poliméricos amorfos capaces de formar complejos con sales inorgánicas y de promover la movilidad de una o varias especies iónicas en la matriz polimérica [38-56].

1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

- ✓ ¿Es posible tener celdas de combustible con alta viabilidad comercial, para la generación masiva de energía eléctrica amigable con el medio ambiente?
- ✓ ¿Bajo qué condiciones un material polimérico tiene aplicación como electrolito en PEMFC, ofreciendo un alto rendimiento del dispositivo electroquímico a valores de temperatura cercanas a la del medio ambiente?

- ✓ ¿Existe alguna membrana polimérica con mayor rendimiento en el transporte de cargas iónicas que las membranas de Nafión, mayor facilidad de manufacturación y de menor costo?
- ✓ ¿El material polimérico a base de PVA/TiO₂, para una razón de porcentaje de peso del 10% del relleno cerámico, es un buen candidato para aplicación como electrolito en PEMFC?

1.3. ANTECEDENTES

Las celdas de combustible de metanol directo (DMFC) [57-74] y las celdas de combustible de membranas electrolíticas de polímero sólido (PEMFC) [1-28] han recibido recientemente gran atención debido a que estas fuentes alternativas de energía presentan una alta eficiencia energética y una escasa emisión de contaminantes. Por ejemplo, una PEMFC con combustible de hidrógeno entrega una densidad de potencia de 300-350 mW cm⁻² con una temperatura de operación que oscila entre 80-90°C, donde el único subproducto es agua.

Debido a que utilizar el hidrógeno como combustible trae consigo algunos problemas relacionados con la producción, el almacenamiento y transporte de este explosivo material, muchos científicos y empresas energéticas han optado por emplear metanol líquido como carburante, el cuál es más fácil de almacenar y suministrar a la celda. Sin embargo, el desarrollo de las ácidas celdas de combustible de metanol directo han presentado serios problemas con la aplicación de metanol como portador eficaz del hidrogeno requerido para el funcionamiento de las mismas, algunas de estas son:

- ✓ La lentitud en las reacciones cinéticas de oxidación del metano³.
- ✓ El alto nivel de envenenamiento con monóxido de carbono (CO) sobre la superficie de Pt⁴.
- ✓ Los altos costos del catalizador Pt requerido para separar el hidrogeno gaseoso del combustible liquido.
- ✓ La alta tasa de rompimiento de las moléculas de metanol a través de la membrana polimérica⁵.

³ LIZCANO VALBUENA, William; PAGANIN, Valdecir and Ernesto R. Methanol electro-oxidation on gas diffusion electrodes prepared with Pt–Ru/C catalysts, *Electrochimica Acta*, Vol. 47, Issues 22-23, 30 August 2002, p. 3715.

⁴ DEIVARAJ, T.C. and LEE, Jim Yang. Preparation of carbon-supported PtRu nanoparticles for direct methanol fuel cell applications – a comparative study, *Journal of Power Sources*, Vol. 142, Issues 1-2, 24 March 2005, p. 43.

⁵ CHOI, Jong – Ho *et al.* A polyaniline supported PtRu nanocomposite anode and a Pd-impregnated nanocomposite Nafion membrane for DMFCs, *Solid State Ionics*, Vol. 176, Issues 39-40, December 2005, p. 3031.

Debido a las dificultades expuestas con anterioridad sobre los múltiples problemas que tienen las DMFC, las cuales implican directamente un ciclo de vida corto en el producto, se ha decidido trabajar sobre las PEMFC, no solo porque no presentan este tipo de problemas, sino también porque son más fáciles de adquirir comercialmente para ser caracterizadas con los cambios y modificaciones que el desarrollo de este proyecto requiere.

Por otro lado, cabe mencionar que al igual que las DMFC, las PEMFC tienen unos costos elevados de fabricación, en buena parte por los altos costos de la membrana polimérica electrolítica que funciona como medio de transporte de las cargas iónicas, la cual está elaborada generalmente por ionómeros perfluorosulfonados, tales como las membranas de Nafion (Dupont) que son las principales membranas poliméricas usadas en las PEMFC.

En el sentido anterior, a nivel internacional, los electrolitos poliméricos alcalinos basados en Óxido de Polietileno (PEO, por sus siglas en inglés) han sido estudiados para aplicaciones sobre Ni-Cd, Ni-Zn^{6,7}, y Ni-MH para sistemas secundarios de baterías^{8,9}. Los autores reportaron que el electrolito polimérico alcalino PEO-KOH exhibe una conductividad iónica cercana a los $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a temperatura ambiente. Yang y Lin estudiaron y prepararon membranas electrolíticas poliméricas alcalinas basadas en PEO-PVA-KOH para uso secundario Ni-MH y primario Zn en baterías de aire¹⁰. Por su parte, Yang elaboró y caracterizó membrana de PVA con el óxido metálico Titanio, para analizar su aplicabilidad en celdas de combustible¹¹. Lewandowski *et al* sintetizaron el electrolito polimérico PEO-KOH para capacitores eléctricos de doble capa (EDLCs)¹². Yang y Lin también reportaron el electrolito polimérico del compuesto PVA para utilizar en Ni-MH y Zn baterías de aire^{13,14}. Agel *et al* prepararon una

⁶ FAUVARQUE, J. F. *et al*. Alkaline poly(ethylene oxide) solid polymer electrolytes. Application to nickel secondary batteries, *Electrochimica Acta*, Vol. 40, Issues 13-14, October 1995, p. 2449.

⁷ FAUVARQUE, J. F. *et al*. A new class of PEO-based SPEs: structure, conductivity and application to alkaline secondary batteries, *Electrochimica Acta*, Vol. 43, Issues 10-11, 1998, p. 1163.

⁸ VASSAL, N; SALMON, E. and FAUVARQUE, F. Electrochemical properties of an alkaline solid polymer electrolyte based on P(ECH-co-EO), *Electrochimica Acta*, Vol. 45, Issues 8-9, 3 January 2000, p. 1527.

⁹ VASSAL, N; SALMON, E. and FAUVARQUE, F. Nickel/metal hydride secondary batteries using an alkaline solid polymer electrolyte, *Journal Electrochem. Soc.* 146, 1999, p. 20.

¹⁰ YANG, C.C. and LIN, S.J. Alkaline composite PEO-PVA-glass-fibre-mat polymer electrolyte for Zn-air battery, *Journal of Power Sources*, Vol. 112, Issue 2, 14 November 2002, p. 497.

¹¹ YANG, Chun – Chen. Synthesis and characterization of the cross-linked PVA/TiO₂ composite polymer membrane for alkaline DMFC, *Journal of Membrane Science*, Vol. 288, Issues 1-2, 1 February 2007, p. 51.

¹² LEWANDOWSKI, A. Supercapacitor based on activated carbon and polyethylene oxide-KOH-H₂O polymer electrolyte, *Electrochimica Acta*, Vol. 46, Issue 18, 31 May 2001, p. 2777.

¹³ YANG, Chun – Chen and SHENG, Jen Lin. Preparation of composite alkaline polymer electrolyte, *Materials Letters*, Vol. 57, Issue 4, December 2002, p. 873.

¹⁴ YANG, Chun – Chen and SHENG, Jen Lin. Preparation of alkaline PVA-based polymer electrolytes for Ni-MH and Zn-air batteries, *J. Appl. Electrochem*, Vol. 33, Issue 4, 2003, p. 777.

membrana intercambiadora aniónica alcalina para celdas de combustible por “*grafting quaternary animes*” sobre el polímero “*epichlorhydride*” con una conductividad iónica cercana $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ y con números de transporte aniónicos (t^-) considerables mayores que 0.9^{15,16}.

En el mismo contexto, Cho preparo redes poliméricas semi-interpenetrantes (IPNs) de Nafión y como enlazador el polímero (AMPS) para celdas de combustible, las cuales incrementaron la densidad de poder máxima como hasta en un 22% (209 mW cm^{-2}) comparada con el Nafión (171 mW cm^{-2})¹⁷. Igualmente, Shen *et al* elaboraron tres películas poliméricas a base de tetrafluoretileno de polietileno (ETFE), polivinilo fluorado (PVDF) y polietileno de baja densidad (LDPE), las cuales fueron injertados con poliestireno sulfónico ácido (PSSA). La celda con membrana de PSSA con injerto de PVDF presentó un punto de densidad de poder máxima cercano a 58 mW cm^{-2} a 80°C ¹⁸.

A nivel nacional, el grupo de investigación en Transiciones de Fases en Sistemas no Metálicos de la Universidad del Valle, dirigido por el doctor Rubén Antonio Vargas Zapata, y el Grupo de Investigación en Nuevos Sólidos con Aplicación Industrial GINSAI, de la Universidad Autónoma de Occidente y dirigido por la docente Gladis Miriam Aparicio Rojas, han venido trabajando en conductores iónicos sólidos, desarrollando un sin número de proyectos relacionados con los conductores iónicos de estado sólido.

Entre algunos de los trabajos realizados por el grupo de transiciones de la Universidad del Valle, se han venido estudiando fuertemente las transiciones de fase y las conductividades iónicas del polímero PVAL mezclado con diferentes sales ácidas, hidróxidos y otros compuestos [51-55;75-80] encontrando muy buenos valores de conductividad iónica, del orden de $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, lo que hace a dichos compositos valorables para aplicación como electrolitos poliméricos en celdas combustibles.

El interés de adherir un relleno cerámico dentro de la matriz polimérica es sustentado puesto que permite reducir la temperatura de transición vítrea (T_g) y la cristalinidad del polímero, además de que colabora en el incremento de las fases amorfas de la matriz, aumentando la conductividad iónica. En el sentido anterior, existen varios rellenos cerámicos, tales como Al_2O_3 , TiO_2 [61], SiO_2 [63], los cuales han sido estudiados ampliamente. Estos resultados experimentales indican

¹⁵ AGEL, Éric *et al.* Utilisation d'electrolyte solide polymere dans les piles a combustibles alcalines, Annales de Chimie Science des Matériaux, Vol. 26, Issue 4, July-August 2001, p. 59.

¹⁶ AGEL, Éric; BOUET, J. and FAUVARQUE, J.F. Characterization and use of anionic membranes for alkaline fuel cells, Journal of Power Sources, Vol. 101, Issue 2, 15 October 2001, p. 267.

¹⁷ CHO, Ki - Yun. Proton conducting semi-IPN based on Nafion and crosslinked poly(AMPS) for direct methanol fuel cell, Electrochimica Acta, Vol. 50, Issues 2-3, 30 November 2004, p. 588.

¹⁸ SHEN, M. *et al.* Grafted polymer electrolyte membrane for direct methanol fuel cells, Journal of Membrane Science, Vol. 251, Issues 1-2, 1 April 2005, p. 121.

mejoras en la conductividad iónica, y en propiedades térmicas y mecánicas para diferentes rellenos cerámicos que fueron adheridos dentro de un electrolito polimérico sólido (SPE).

En este proyecto se pretende sintetizar y caracterizar membranas poliméricas mezcladas con óxido metálico TiO_2 mediante el método de evaporación lenta del solvente, para ver los efectos del óxido en la conductividad iónica del composito polimérico elaborado y poder comparar los resultados con aquellos obtenidos de las mezclas entre polímeros y sales. Uno de los principales enfoques de la investigación, radica en el efecto que tiene el agente enlazador Glutaraldehído (GA) sobre las propiedades físicas del compuesto, así como el efecto sobre la conductividad iónica de la membrana por la exposición al material dopante KOH. Este trabajo modificará, por primera vez, una celda comercial mediante la sustitución del separador electrolítico de Nafión, por el composito polimérico de PVA/ TiO_2 (10%w) elaborado.

2. JUSTIFICACIÓN

Actualmente hay muy poca disponibilidad de dispositivos basados en materiales conductores iónicos, y la mayoría de los dispositivos conocidos se basan en electrolitos acuo-líquidos; es decir, baterías acuosas que presentan muchas desventajas, tales como rango de temperatura de operación limitada, corto ciclo de vida del dispositivo electroquímico debido a la corrosión de los electrodos por la solución electrolítica, gran tamaño de los dispositivos electroquímicos, dificultad en los procesos de manufacturación de los dispositivos, etc.

Para eliminar estas desventajas se está trabajando en reemplazar los electrolitos acuo-líquidos por sólidos de conducción iónica, los cuales presentan mayores valores de conductividad, rangos de temperatura de operación más amplios, son más fáciles de manufacturar; por lo que son más convenientes para la aplicación en dispositivos electroquímicos, como las celdas de combustible. Un primer acercamiento sobre tales materiales sólidos de conducción iónica, son los materiales haluros alcalinos y haluros metálicos, los cuales fueron abandonados para estas aplicaciones, debido a sus bajos valores de conductividad (conductividad iónica, σ aproximadamente 10^{-7} - 10^{-12} S cm⁻¹).

En sistemas sólidos cristalinos y policristalinos, la estructura es probablemente el principal factor controlador de la conductividad iónica. Actualmente se realizan esfuerzos para sintetizar sólidos de alta conductividad de moléculas o átomos en diferentes fases, adoptando varias rutas de preparación [75].

Uno de los principales fundamentos del desarrollo de esta propuesta, consiste en analizar el efecto de mezclar polímeros con óxidos metálicos en su equilibrio de fases en estado sólido, además de establecer cómo influye dicha mezcla en el comportamiento de los procesos electroquímicos que dependen del transporte de carga iónica y electrónica, a través de un ánodo, un cátodo y un electrolito polimérico iónico.

Hay varios estudios sobre electrolitos poliméricos que transportan la carga iónica bajo típicas condiciones electrolíticas [75-80], y con el desarrollo de la tecnología de las pilas de combustible de electrolito sólido polimérico PEMFC, se trabaja intensamente en sus diferentes componentes para optimizarla y hacerla competitiva comercialmente, principalmente en la membrana polimérica PEM que reemplace la fase líquida tradicional. Este interés radica en que las celdas de combustible transforman la energía química presente en los carburantes, en energía eléctrica de forma directa, ofreciendo así eficiencias teóricas cercanas al 90%; además que los desechos de la combustión son generalmente agua y un poco de calor, por lo que son dispositivos completamente amigables con el medio ambiente.

Con base en las necesidades que tiene la rama investigativa por los electrolitos sólidos y por conocer los mecanismos de transporte iónico en estado sólido, los grupos de investigación de Nuevos Sólidos con Aplicación Industrial de la Universidad Autónoma de Occidente (GINSAI) y el grupo de Transiciones de Fase en Sistemas no Metálicos de la Universidad del Valle, han venido trabajando en la caracterización de conductores iónicos, óxidos cerámicos, polímeros etc. a través de diversas técnicas de análisis térmico y eléctrico que se complementan entre sí y que son indispensables en la caracterización de los materiales [75-78].

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GENERAL

Modificar y caracterizar una celda de combustible tipo PEM a partir de la elaboración del nuevo electrolito polimérico a base del compuesto alcohol de vinilo PVA dopado con el óxido metálico TiO_2 , en una concentración de peso 10% del relleno cerámico, empleando los compuestos Glutaraldehído (GA) e hidróxido de potasio (KOH) como elemento enlazador y dopante, respectivamente. La modificación del dispositivo electroquímico tiene la finalidad de evaluar la viabilidad de generar energía eléctrica económica y amigable con el medio ambiente.

3.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- ✓ Preparar membranas poliméricas tipo composito polimérico a partir de combinaciones de soluciones de poli-alcohol de vinilo (PVA), con el óxido metálico TiO_2 , en una razón de peso del 10%, para diferentes tiempos de exposición a los compuestos GA y KOH como agente enlazador y agente dopante, respectivamente.
- ✓ Examinar las propiedades térmicas y posibles transiciones de fase de primer orden de las membranas producidas, para evaluar su potencial aplicación como separadores electrolíticos en PEMFC.
- ✓ Estudiar las propiedades eléctricas de las membranas producidas para caracterizar sus fases conductoras iónicas en estado sólido, evaluando así su posible aplicación como material electrolítico en las PEMFC.
- ✓ Evaluar y comparar el rendimiento electroquímico, de propiedades físicas y de procesos y costos de manufacturación de las membranas poliméricas elaboradas y las comerciales (Nafión), para determinar la viabilidad de sustituir las membranas comerciales por las elaboradas de PVA/ TiO_2 .

4. MARCO TEÓRICO

4.1. NATURALEZA DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE

Desde el inicio de las prácticas industriales, los seres humanos han utilizado a una creciente tasa de consumo los combustibles fósiles como la principal fuente de energía, causando así grandes problemas ambientales; como por ejemplo el efecto invernadero y su consecuente calentamiento global, al igual que fenómenos como la lluvia ácida. Por otro lado, se han descubierto otros mecanismos para la generación de energía eléctrica, pero que de igual forma han traído consigo grandes niveles de contaminación. Actualmente se hace urgente adoptar prácticas o mecanismos para la generación de energía que puedan satisfacer la elevada demanda mundial energética y además que sean lo suficientemente amigables con el medio ambiente para asegurar el sostenimiento de la vida en el planeta.

En el libro de 1874 de Julio Verne, “La isla misteriosa”, Ciro Smith dice: “Sí, amigos míos, creo que el agua será algún día utilizada como combustible, que el hidrógeno y el oxígeno que la constituyen —utilizándolos aislada o simultáneamente— proporcionarán una fuente inagotable de calor y luz de una intensidad que no tiene el carbón”¹⁹. Curiosamente, en el año de 1839, Sir William Grove, un juez y aficionado científico galés, demostró que la combinación del hidrógeno con el oxígeno generaba electricidad, además de agua y calor, a partir un extraño dispositivo llamado **celda de combustible**; lo que parece ser la respuesta a la tecnología necesaria para lograr a lo que Smith se estaba refiriendo.

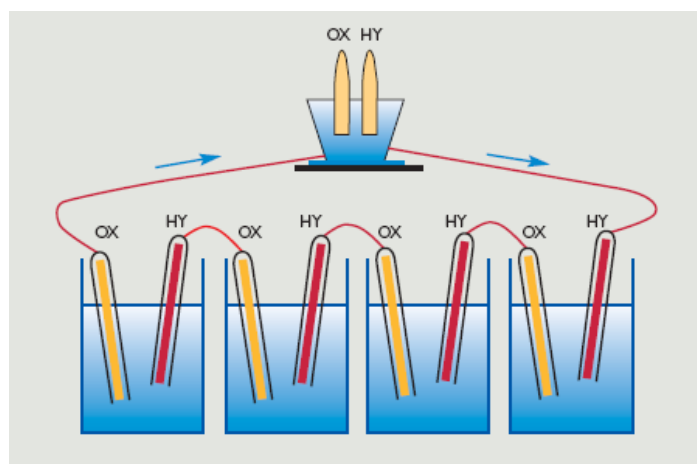
Ciento treinta años después, la visión de Verne ya no es tan lejana. Muchos políticos y científicos ven en la economía del hidrógeno y las celdas de combustible, la solución al problema energético mundial, por lo que se han venido desarrollando arduos procesos de investigación, y se han invertido grandes cantidades de dinero, encaminados a deshacer pacientemente los muchos nudos que detienen el progreso del uso masivo de esta tecnología.

En el presente capítulo se presenta de forma general la tecnología de las celdas de combustibles, buscando establecer un marco de referencia conceptual e histórico sobre estos dispositivos; el cual permitirán contextualizar al lector sobre la tecnología sobre la cual se desarrolla el actual proyecto.

¹⁹ VERNE, Julio. La isla misteriosa [En línea]. Digitalizado por LIBROdot.com. Consultado el 27 de Octubre de 2010, versión disponible en <http://juntoalbosque.files.wordpress.com/2009/04/isla-misteriosa-la.pdf>, p. 217.

4.1.1. Historia. En el año de 1839 Sir William Grove demostró que la combinación del hidrógeno con el oxígeno generaba electricidad además de agua y calor [82]. La celda presentada por Grove empleaba cuatro celdas de una batería para colocar en funcionamiento a una única celda electrónica (ver figura 1), lo que ocasionó que las celdas de combustible fueran tomadas como instrumentos con una nula posibilidad de aplicación comercial, además de que su descubrimiento se dio en paralelo con el desarrollo de los motores de combustión interna, los cuales acapararon todos los esfuerzos científicos e industriales de la época.

Figura 1. Celda electroquímica de Grove.



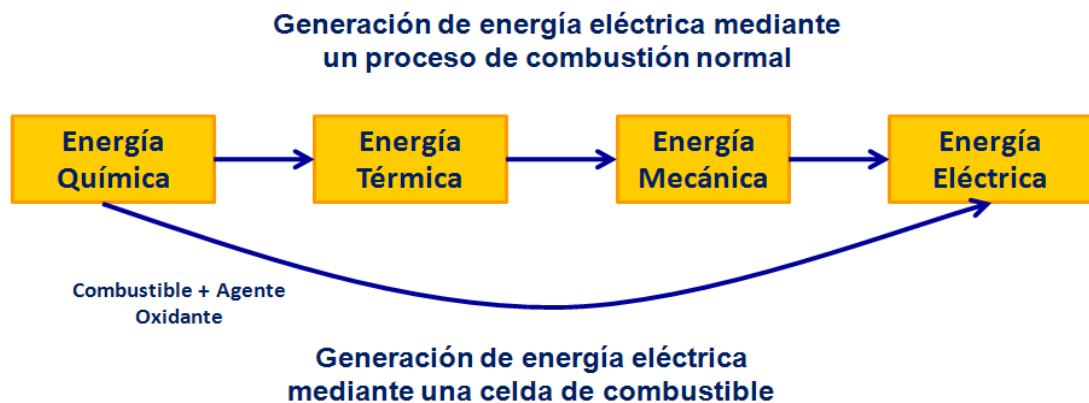
Fuente: DOMINGUEZ, Juna José. Celdas de combustible (I). Alcatel España. En: Anales de mecánica y electricidad, (Marzo – Abril 2002); p. 15. Universidad de la Rioja, Facultad de Ingeniería.

El verdadero interés sobre las celdas de combustible con fines prácticos, no se dio sino hasta que la NASA (National Aeronautics and Space Administration) decidiera que el uso de reactores nucleares era un riesgo demasiado elevado y las baterías o paneles solares demasiado grandes para ser equipados en vehículos espaciales. A comienzos de los años 1960 la NASA comenzó a emplear en numerosas misiones espaciales las celdas de combustible para proveer de energía y de agua potable a la tripulación. Actualmente la NASA ha financiado a más de 200 proyectos para explorar la tecnología de las celdas electrónicas consiguiendo que esta tecnología esté a un nivel ahora viable para el sector privado.

Muchos investigadores e instituciones educativas están retomando los modelos de celdas de hace 150 años, haciendo variaciones en los combustibles, electrodos y electrolitos buscando así minimizar el tamaño de las celdas y principalmente su costo, que son los factores que principalmente han limitado su utilización generalizada.

4.1.2. Estado del arte. Cuando un combustible se quema en la atmósfera del aire, la fuerza que impulsa esta reacción química es la *Afinidad Electrónica (A)*, es decir, la tendencia que presenta el combustible a reaccionar con el oxígeno. Dicha cantidad de energía química presente en los combustibles, debe ser transformada en otras formas de energía, para poder ser empleada o consumida, como se ve a continuación:

Figura 2. Combustión normal y celdas de combustible.



En un proceso de combustión normal (ver figura 2), la energía resultante de la oxidación del combustible se libera en forma de flujo de calor, es decir energía térmica, esta es convertida en energía mecánica y finalmente en energía eléctrica, involucrando en cada etapa del proceso pérdidas de energía debido a la ineficiencia de los mismos. Por ejemplo, la mayor pérdida de energía se genera en la conversión de energía térmica en mecánica, donde debido al Ciclo de Carnot se obtienen eficiencias reales por debajo del 40%²⁰.

A diferencia de los procesos de combustión comunes, la energía resultante de la oxidación del combustible dentro de las celdas de combustible, sigue un camino directo hacia la energía eléctrica sin tener que pasar primero por flujo de calor o energía mecánica (ver figura 2), lo cual permite obtener mayores eficiencias en el proceso.

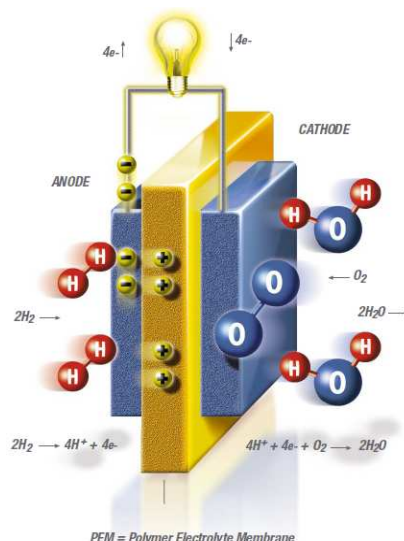
Aunque al igual que las celdas de combustible, las pilas y los acumuladores pueden convertir la energía química de los materiales directamente en energía eléctrica. La ventaja de utilizar celdas electrónicas en lugar de los otros, es que el proceso de generación de energía es simultáneo con el proceso de abastecimiento de combustible, es decir que la generación se puede dar de forma ininterrumpida.

²⁰ WEIDLICH, Erhard. Constitución y funcionamiento de las pilas de combustible. Editorial Siemens Aktiengesellschaft & Marcombo S.A, ep 11, 1987, p. 5.

Las celdas de combustible funcionan en forma similar a una batería. Su funcionamiento se basa en las reacciones electroquímicas entre un combustible, en este caso un compuesto rico en hidrógeno; y un agente oxidante, en este caso el oxígeno del aire; donde no se da lugar a procesos de combustión intermedios. Las celdas de combustible generan energía eléctrica y un poco de calor mientras se les suministra el combustible y el agente oxidante (ver figura 3).

Estos dispositivos funcionan en proceso inverso al de electrólisis, están compuestos por dos electrodos: uno negativo (cátodo) y uno positivo (ánodo); separados por una membrana del tipo conductor iónico. Principalmente el combustible se oxida o disocia en el ánodo liberando iones (H^+) que circulan a través del electrolito y repeliendo los electrones (e^-) que circulan externamente generando trabajo eléctrico, el oxígeno se reduce en el cátodo y luego de combinarse con los iones (H^+) da lugar a la formación de vapor de agua y calor [84-85].

Figura 3. Esquema de funcionamiento de una pila de combustible.

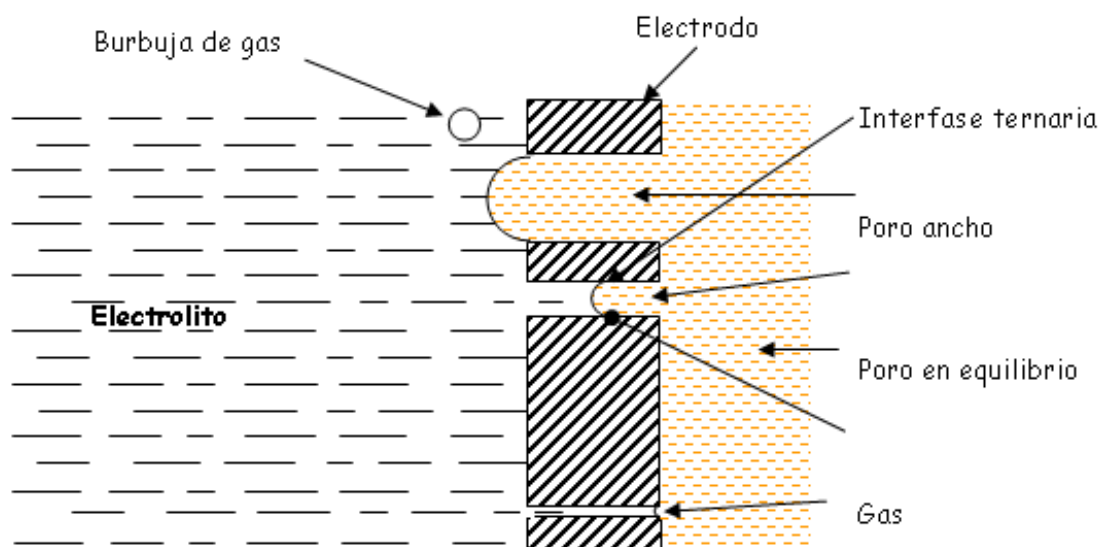


Fuente: VOIGT, C; HOELLER, S. and KUETER, U. Fuel Cell Technology for classroom Instruction. Editorial Books on Demand GmbH – h-tec, 2005, p. 17.

4.1.3 Componentes. Básicamente, una celda de combustible se compone de un material intermedio y delgado, el cual actúa como transportador de carga iónica, en contacto con un electrodo poroso a cada lado y, en ocasiones, aparece una estructura que da rigidez y sirve como soporte al conjunto. Es importante resaltar que las características y materiales específicos para cada uno de estos componentes, dependen del tipo de celda, del mecanismo mediante el cual se suministra el combustible y de las condiciones de los demás componentes del dispositivo.

4.1.2.1. Electrodoos porosos de difusión gaseosa y catalizadores. Los electrodoos (ánodo y cátodo) son los componentes de las celdas de combustible, en los cuales, se da lugar a las reacciones electroquímicas de oxidación del combustible y reducción del oxígeno. Ambas reacciones ocurren en la llamada *zona de las tres fases o interfaz ternaria* (ver figura 4), denominada así porque en ella están presentes las tres fases: fase sólida (electrocatalizador –Pt–), fase líquida (electrolizador) y fase gaseosa (hidrógeno y oxígeno)²¹.

Figura 4. Zona de las tres fases de una celda de combustible.



Fuente: QUEVEDO CASIN, Joseba. Diseño y evaluación de u sistema de control de la pila de combustible (Enero 2006). Universidad Politécnica de Cataluña, Facultad de Ingeniería. [Consultado 06 de enero de 2009]. Disponible en Internet: http://websac.upc.es/wwwsac/users/fcsys/MEMORIA_PILA_SALVADOR_2006.doc, p. 10.

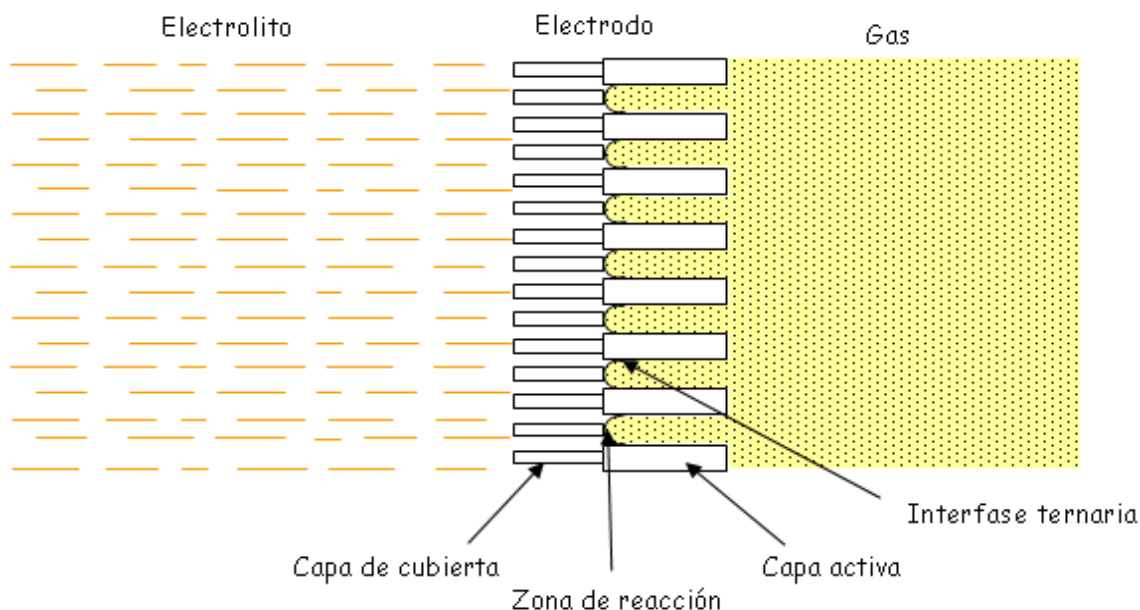
Los electrodoos empleados en la mayoría de las celdas, son del tipo porosos de difusión gaseosa, es decir que están elaborados de tal manera que permiten equilibrar la fuerza capilar del electrolito y la presión del gas, contribuyendo así a la disociación del combustible y a la generación de energía eléctrica.

Cuando los poros son demasiado estrechos, se “inundan” de electrolito debido a la alta fuerza capilar, en caso contrario, cuando los poros son anchos, el gas circula libremente. En ninguno de los casos anteriores es posible la generación de energía eléctrica, sólo los poros en equilibrio son aptos para un óptimo funcionamiento de la celda.

²¹ QUEVEDO CASIN, Joseba. Diseño y evaluación de u sistema de control de la pila de combustible. Página 12. (Enero 2006). Universidad Politécnica de Cataluña, Facultad de Ingeniería. [Consultado 06 de enero de 2009]. Disponible en Internet: http://websac.upc.es/wwwsac/users/fcsys/MEMORIA_PILA_SALVADOR_2006.doc, p. 10.

Para asegurar la mayor transformación del gas, actualmente los electrodos porosos se están elaborando con una estructura de doble capa (ver figura 5); una capa de poros finos (capa cubierta), que se dispone del lado del electrolito y una capa de poros gruesos (capa activa), que se dispone del lado del gas.

Figura 5. Poros de difusión gaseosa de doble capa.



Fuente: QUEVEDO CASIN, Joseba. Diseño y evaluación de un sistema de control de la pila de combustible, p. 13.

Los materiales más comunes con los que se elaboran los electrodos de las celdas son: carbón, que actúa como soporte, el electrocatalizador Pt y un agente hidrofóbico (por ejemplo el teflón). La cantidad de catalizador disminuye al aumentar la temperatura de operación de la celda de combustible.

✓ **Electrodo de oxidación del Hidrógeno.** El hidrógeno no se encuentra en forma monoatómica en estado natural, por ello, antes de ser empleado como combustible en las celdas electroquímicas para su ionización y posterior generación de energía eléctrica, es necesario disociar la molécula di-atómica de hidrógeno en átomos individuales.

Para llevar a cabo la disociación del di-hidrógeno se emplean catalizadores en el electrodo que aseguren la mayor eficiencia de esta reacción. Una de las consecuencias de la ineficiencia en la disociación requerida en el ánodo, es la disminución en la tensión de salida de la celda de combustible.

Algunos de los materiales utilizados hasta ahora para la fabricación de estos electrodos son los compuestos alcalinos, metales nobles como negro de platino, catalizadores de Raney correspondientes al grupo del Hierro y la Plata. Últimamente se han empleado metales nobles de alto precio como Carburo de Wolframio, Fosforo de Cobalto y Disulfuro de Molibdeno.

✓ **Electrodo de reducción del Oxígeno.** Al igual que el hidrógeno, el oxígeno se encuentra principalmente en forma di-atómica en la naturaleza, por lo que se requiere disociarlo en átomos individuales, para permitir la generación de energía eléctrica al combinarlo con los iones positivos y negativos del hidrógeno.

Experimentalmente, la potencia que se presenta en el cátodo de una celda de combustible es significativamente menor al valor teórico del oxígeno, esto se debe principalmente a que el electrodo se intoxica con iones propios del electrolizador, afectando el funcionamiento de la celda. Las celdas que padecen con mayor frecuencia de este hecho, son aquellas que tienen una temperatura de operación baja.

La solución que se ha empleado para evitar la disminución de la potencia en la celda por efectos de intoxicación del cátodo con sustancias indeseables, es disponer de catalizadores que puedan disociar dicha sustancias. Por ejemplo, en una celda alcalina, la sustancia que intoxica el electrodo de oxígeno es el peróxido (2HO_2^-), para disociarla se emplean compuestos como el CoAl_2O_4 y el FeMnAg , incorporados en carbones de alta actividad.

4.1.2.2. Electrolitos. El electrolito es el principal componente de toda celda de combustible ya que éste determina cada uno de los materiales utilizados en ella, su eficiencia, la potencia y tensión de salida, la temperatura de operación, entre otros factores.

Principalmente, el electrolito se caracteriza por aislar los electrones disociados del combustible, obligándolos a fluir por un circuito externo entre los electrodos, y por ser un excelente conductor iónico, que posibilita el paso de los protones de hidrógeno al interior de la celda.

Para que el electrolito de la celda de combustible pueda funcionar de la forma mencionada anteriormente, debe ser un conductor de tipo iónico, es decir que conduce energía mediante el movimiento de iones o moléculas cargadas eléctricamente. El tipo de ión móvil dentro de la celda, depende exclusivamente del electrolito que esta utilice, donde los iones móviles más frecuentes son el hidrógeno, los hidróxidos, el oxígeno y los carbonatos.

Debido al continuo desplazamiento de protones de hidrógeno hacia el cátodo y de iones negativos hacia el ánodo, en la pila de combustible se crean secciones de

polaridad que generan sobretensión. Para disminuir la resistencia interna de la celda de combustible, se deben utilizar electrolitos con conductividades elevadas y estables, además de que su espesor debe ser lo menor posible (del orden de unos cuantos μm).

Algunos de los materiales empleados como electrolitos, debido a su alta conductividad iónica son: los ácidos, las bases y las sales fundidas. Debido a su capacidad anticorrosiva se suelen emplear metales relativamente poco nobles. Pensando en la oxidación del Hidrógeno se emplean actualmente $W_{(3,6)}C$, CoP_3 y MoS_2 , y en referencia a la reducción del oxígeno se están empleando ftalocianinas polimerizadas sobre estructuras de carbón.

4.1.3. Tipos de celdas de combustible. Las celdas de combustible son una gran familia de tecnologías diferentes que pueden satisfacer cualquier requerimiento de energía eléctrica; debido a la variedad de materiales y mecanismos de funcionamiento, pueden adaptarse a cualquier situación en particular. Sin lugar a dudas, una de las clasificaciones más adecuada es de acuerdo a la temperatura de operación, encontrándose celdas de alta y baja temperatura²².

Las celdas de combustible de alta temperatura son aquellas que alcanzan valores superiores a los $200^{\circ}C$, por ello el electrolito debe ser de material no acuoso, además tienen como objetivo principal la generación de energía eléctrica para una potencia mayor a 1MW. La razón principal por la que las celdas de alta temperatura tienen aplicación en demandas de alta potencia, es que a altas temperaturas presentan mayor eficiencia, esto debido a que las reacciones de oxidación y reducción no requieren de la presencia de electrocalizadores, ya que ocurren con mayor facilidad.

Por otra parte, las celdas de baja temperatura operan con temperaturas inferiores a los $200^{\circ}C$ y ofrecen potencias inferiores a 1MW, además pueden emplear electrolitos acuosos y requieren necesariamente la presencia de electrocalizadores, generalmente se usan metales nobles como el platino.

Usualmente, los diferentes tipos de celdas de combustibles son distinguidos por el electrolito que usan. Inicialmente se presenta un cuadro que resume las características principales de cada tipo de celda (ver cuadro 1). Debido a que en este proyecto se elaboraron y caracterizaron membranas poliméricas para aplicación en celdas de combustible de intercambio protónico (PEMFC), éste trabajo se centra en éste tipo de celdas.

²² CANO CASTILLO, Ulises. Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica. Revista Aplicaciones Tecnológicas, Boletín iie (1990). Consultado 06 de enero de 2009. Disponible en Internet: <http://www.iie.org.mx/reno99/apli.pdf>, p. 209.

Cuadro 1. Características de los tipos de celdas de combustible desarrolladas.

TIPO	Ión Móvil	Temperatura de Operación	Aplicación
Alcalina	OH^-	50 - 200 °C	Vehículos espaciales
PEMFC	H^+	30 - 100 °C	Aplicaciones móviles y transporte
Metanol Directo	H^+	20 - 90 °C	Dispositivos electrónicos de baja potencia
Ácido Fosfórico	H^+	220 °C	Ciclos combinados de alta potencia
Carbonato Fundido	CO_3^{2-}	650 °C	Ciclos combinados de media potencia
Óxido Sólido	O^{2-}	500 - 1000 °C	Ciclos combinados desde 2 kW hasta multi-MW

Fuente: TIBAQUIRÁ, Juan E; ROZO, Sandra M. Celda de combustible tipo membrana de intercambio protónico, p. 280.

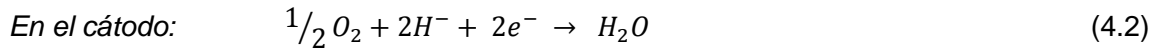
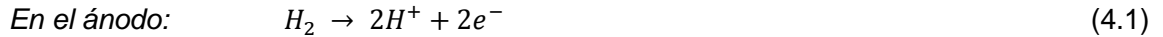
4.1.3.1. Celdas de combustible poliméricas (PEMFC). Las pilas PEMFC [1-28; 88-89] (por sus siglas en inglés, Proton exchange membrane fuel cell) son aquellas que emplean una membrana polimérica conductora de protones como electrolizador. Esta tecnología fue desarrollada por General Electric en los años 60 para aplicación en proyectos espaciales de la NASA; pero su desarrollo fue abandonado debido a que su fabricación era sumamente costosa en comparación con otros tipos de celdas. Su alto costo se debía principalmente a la gran cantidad de platino (Pt) usado como catalizador (cercano a los 28 mgcm^{-2}).

El interés por las PEMFC renació a comienzos de los años 90, puesto que a partir de las investigaciones, fue posible elaborar membranas que demandaban una menor cantidad de platino, donde actualmente el uso de platino en los electrodos de las celdas de combustible alcanza valores mínimos de 0.2 mg cm^{-2} .

El único líquido presente en la celda es agua, por lo que los problemas asociados a corrosión son mínimos. Sin embargo, el control del nivel de agua al interior de la celda dentro de un estrecho margen resulta ser un factor crítico para correcto funcionamiento de esta. Si el agua que se forma como consecuencia de las reacciones que tienen lugar se evapora más rápido de lo que se genera, la membrana se seca y el rendimiento del sistema desmejora drásticamente; esto debido a que la conducción de las membranas electrolíticas dependen considerablemente de su humedad²³.

²³ D. C. Dayton, *et al.* Fuel Cell Integration - A Study of the Impacts of Gas Quality and Impurities. National Renewable Energy Laboratory, Golden, EEUU, 2001, p. 7.

Las reacciones que ocurren en los electrodos son:



Las celdas de combustible tipo PEM emplean hidrógeno como combustible y oxígeno como comburente; pero dado que el CO₂ no representa ningún tipo de envenenamiento para la membrana ni para el dispositivo en general, se puede utilizar aire para alimentar el cátodo y combustible reformado para alimentar el ánodo. Debido a la necesidad de mantener una buena humedad en la membrana (específicamente, función del número de moléculas de agua por vacancia en el ácido), la temperatura de operación de la celda no debe ser superior a los 120°C, siendo 80 °C el valor más habitual. A estas temperaturas las reacciones de los electrodos son más lentas por lo que es necesario que éstos tengan un alto contenido de sustancias catalizadoras (especialmente el Platino, como se ha mencionado ya en párrafos anteriores). Esto, a su vez, implica que el contenido de CO en el combustible tenga que ser prácticamente nulo (por debajo de 5 ppm): ya que cuando las temperaturas de operación son bajas, el CO actúa como veneno para el catalizador.

Algunas de las múltiples ventajas que presentan las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico son: temperatura de operación baja (cercana a los 90°C), densidad de potencia alta, posibilidad de variación en la potencia según la demanda, entre otras. Debido a que el único líquido que maneja la celda PEM es agua, los efectos por corrosión son mínimos; además, debido a la tecnología presente se pueden elaborar celdas de polímero del grosor de una hoja, lo que les da una densidad de corriente superior a otras celdas y la posibilidad de manufacturación masiva.

En general, el desempeño o eficiencia de una celda de esta tecnología, están determinados por muchos factores a saber: la presión, la temperatura, la calidad de los gases, la humedad interna de la membrana, etc. Según la *U.S. Department of Energy* son las principales candidatas para vehículos ligeros, edificios y aplicaciones mucho más pequeñas como artículos de consumo (portátiles, celulares, etc).

En los aspectos negativos de este tipo de celdas, se puede mencionar que aunque el uso de platino se ha reducido considerablemente, aún representa un factor que incrementa su costo colocando en riesgo su comercialización masiva. Si en un intento por reducir el costo por kilovatio producido se redujera la cantidad de platino empleada en los electrodos, las densidades de corriente se verían reducidas de forma importante, por lo que esta alternativa no es viable. Por último, el escaso calor residual en la corriente de productos, exige disponer de una fuente de calor adicional para el reformado del combustible.

De lo expuesto hasta el momento se deduce que la integración del reformador de combustible y la pila de combustible es un poco complicada, puesto que, por un lado, las temperaturas de operación entre los dos dispositivos difiere entre 600 y 700 °C; y por otro lado, el contenido del CO en el combustible debe ser reducido al mínimo. Sin embargo, el desarrollo actual de las PEMFC, se ha encaminado a procesos de oxidación catalítica para eliminar el CO presente en el combustible, y en el uso de nuevos materiales en electrodos y electrolitos que permitan alcanzar mayores densidades de corriente con menores cargas de catalizador.

Es importante recordar que la temática de ésta investigación y el desarrollo de este trabajo tienen como finalidad determinar la viabilidad de emplear el composito a base de PVA/TiO₂:10% como electrolito polimérico para su aplicación en celdas de combustible tipo PEM.

4.1.4. Aplicaciones. Existe un sin número de aplicaciones para las celdas de combustible. Los principales fabricantes de automóviles están trabajando para comercializar vehículos que por medio de estas celdas obtengan la energía química de combustibles no tradicionales para su funcionamiento; por ejemplo metanol. En este sentido, en la actualidad diferentes tipos de celdas de combustible están suministrando energía a autobuses, barcos, trenes, aviones, motocicletas, montacargas, bicicletas, y muchos otros medios de transporte. Por otro lado, se están utilizando estos dispositivos para alimentar aspiradoras, señales de tránsito, teléfonos celulares, computadores portátiles entre otros artículos electrónicos. A gran escala, se encuentran presentes como fuentes de abastecimiento energético de hospitales, entidades bancarias, estaciones de policía, plantas de tratamiento de aguas residuales y rellenos sanitarios. Dentro de esta amplia amalgama de aplicaciones, las PEMFC tienen lugar en la utilización de energía eléctrica estacionaria y en aplicaciones móviles, como por ejemplo el transporte.

4.1.4.1. Energía Eléctrica Estacionaria. Las pilas de combustible son muy útiles como fuentes de energía en lugares remotos, tales como naves espaciales, estaciones meteorológicas lejanas, grandes parques, zonas rurales, y en algunas ocasiones en aplicaciones militares. Un sistema de celda de combustible con hidrógeno puede ser compacto y ligero, además de que no requiere de partes móviles ni mecanismos adicionales. Debido a la carencia de partes móviles y que no requiere combustión, en condiciones ideales pueden alcanzar hasta el 99,9999% de confiabilidad²⁴; esto equivale a alrededor de un minuto de tiempo muerto en un período de seis años.

²⁴ BREAKTHROUGH TECHNOLOGIES INSTITUTE. Fuel Cell Basics Benefits [En línea]. Washington, USA: FUEL CELL 2000, Consultado el 6 de Diciembre de 2010. Disponible en <http://www.fuelcells.org/basics/benefits.html>.

Más de 2.500 sistemas de pilas de combustible han sido instaladas en todo el mundo - en hospitales, hogares de ancianos, hoteles, edificios de oficinas, escuelas, plantas de energía - ya sea conectado a la red eléctrica para proporcionar energía complementaria y la garantía de seguridad para las áreas críticas, o instalado como un generador independiente de la red para el servicio in-situ en las zonas en las que son inaccesibles las líneas eléctricas convencionales.

Existe un programa experimental en Stuart Island en el estado de Washington²⁵, donde la compañía Stuart Island Energy Initiative ha construido un sistema completo en el cual paneles solares generan la corriente para hacer funcionar varios electrolizadores que producen hidrógeno. Dicho hidrógeno se almacena en un tanque de 1900 litros, a una presión de 10 a 80 bares. Este combustible finalmente se utiliza para hacer funcionar una celda de combustible de hidrógeno de 48 V ReliOn que proporciona suficiente energía eléctrica para fines residenciales en la isla.

4.1.4.2. Transporte. La legislación ambiental, cada vez más, incita a los fabricantes de automóviles a sustituir aquellos vehículos que produzcan gran cantidad de emisiones contaminantes. “La tecnología de pilas de combustible ofrece una oportunidad tangible para alcanzar este requerimiento. Investigaciones llevadas a cabo en el Pembina Institute for Appropriate Design, Alberta (Canadá), han mostrado que la cantidad de dióxido de carbono procedente de un coche pequeño puede reducirse hasta en un 72% cuando se emplea una pila de combustible de hidrógeno obtenido a partir de gas natural, en lugar de un motor de combustión interna de gasolina”²⁶.

Hay numerosos prototipos y modelos de vehículos y autobuses basados en la tecnología de las celdas de combustible. Compañías como DaimlerChrysler, Ballard Power Systems, Ford, Volvo, Mazda, General Motors, BMW, Hyundai, o Nissan, entre otras. Sin embargo, Honda es la única firma que ha obtenido la homologación para empezar a comercializar su vehículo impulsado por este sistema, el FCX Clarity, en Japón y Estados Unidos en 2008.

En septiembre de 2009, diferentes compañías (Honda, DaimlerChrysler, Ford Motor Company, General Motors Corporation/Opel, Hyundai Motor Company, Kia Motors Corporation, la alianza Renault SA y Nissan Motor Corporation y Toyota Motor Corporation), firmaron un acuerdo para homogeneizar el desarrollo y la introducción al mercado de vehículos eléctricos impulsados con pila de

²⁵ STUART ISLAND ENERGY INITIATIVE. Fuel Cell System [En línea]. Washington, USA. Consultado el 6 de Diciembre de 2010. Disponible en <http://www.siei.org/mainpage.html>.

²⁶ Portal del Ente Regional de la Energía - EREN. Tecnología de las pilas de combustible [En línea], Castilla y León - España. Consultado el 10 de Diciembre de 2010. Disponible en http://www.eren.jcyl.es/web/jcyl/EREN/es/Plantilla100/1266564013688/_/_/_.

combustible, lo que se consideró un gran paso hacia la producción en serie de vehículos de cero emisiones. En el acuerdo, las compañías anticipaban que, a partir del año 2015, una cantidad significativa de vehículos eléctricos con pila de combustible podrían ser comercializados.

Las pilas de membrana polimérica (PEM) son las más adecuadas para cumplir estos requerimientos. Con una baja temperatura de funcionamiento, alrededor de 80 °C, las PEM pueden alcanzar rápidamente la temperatura operativa. Estas pilas pueden ofrecer una eficacia superior al 60% comparada con el 25% que se consigue con los motores de combustión interna. Investigaciones efectuadas en el Pembina Institute indican que los vehículos que emplean metanol como combustible pueden alcanzar eficiencias de 1.76 veces las de vehículos impulsados por un motor de combustión de gasolina. Las pilas de combustible PEM tienen además la mayor densidad energética de entre todas las actuales pilas de combustible, un factor crucial a la hora de considerar el diseño de vehículos. Además, el electrolito polimérico sólido ayuda a minimizar la corrosión y evitar problemas de gestión.

Actualmente, el problema principal para impulsar esta tecnología en el sector del transporte reside en el elevado coste de fabricación, la calidad del combustible y el tamaño de la unidad. Las investigaciones realizadas en este ámbito, parece que ha optado por emplear metanol como fuente de combustible y utilizar el oxígeno del aire. Este hecho podría eliminar el proceso de reformado del combustible.

4.2. ENERGÍA RENOVABLE

La energía es la fuerza vital de la sociedad. De ella dependen la iluminación de interiores y exteriores, el calentamiento y refrigeración de las viviendas, el transporte de personas y mercancías, la obtención de alimento y su preparación, el funcionamiento de las fábricas, etc.

Hace poco más de un siglo las principales fuentes de energía eran la fuerza de los animales y la de los hombres, y el calor obtenido al quemar la madera. El ingenio humano también había desarrollado algunas máquinas con las que aprovechaba la fuerza hidráulica para moler los cereales o preparar el hierro en las ferrerías, o la fuerza del viento en los barcos de vela o los molinos de viento. Pero la gran revolución vino con la máquina de vapor, y desde entonces, el gran desarrollo de la industria y la tecnología han cambiado drásticamente las fuentes de energía que mueven la moderna sociedad.

Lastimosamente, la fuerte dependencia que tiene el desarrollo de la sociedad con el consumo energético, logran que una crisis de energía afecten negativa e inexorablemente el transcurrir de la vida de los seres humanos, colocando en riesgo su capacidad para satisfacer sus propias necesidades. Como se presentará en los

próximos apartados, el sector energético presenta dos grandes dificultades: por un lado se encuentra el agotamiento de las fuentes energéticas más utilizadas, y por otro los altos niveles de contaminación asociados a la generación, distribución y consumo de la energía. Esto solo significa, que se requiere urgentemente un cambio de paradigma en relación a la forma en la que los seres humanos piensan y actúan en relación con la energía, buscando así que las fuentes energéticas permitan abastecer la demanda futura y no contribuyan a la contaminación ambiental.

4.2.1. Crisis de abastecimiento energético. El consumo de energía mundial en los últimos cincuenta años se ha incrementado muy rápidamente y se espera que continúe creciendo en los próximos años. Sin embargo, se espera ver diferencias significativas entre los últimos 50 años y los siguientes. El aumento pasado fue estimulado por los combustibles fósiles relativamente "baratos" y las tasas de aumento de la industrialización en Norteamérica, Europa y Japón. Sin embargo, mientras que el consumo de energía en estos países sigue aumentando, los factores adicionales hacen que la situación para los próximos 50 años sea más compleja. Dentro de éstos factores adicionales se encuentran el rápido aumento del consumo de energía en China e India, países que representan aproximadamente un tercio de la población mundial; el agotamiento de los recursos de petróleo en un futuro no muy lejano; y, el efecto de las actividades humanas en el cambio climático global.

Cuadro 2. Demanda energética mundial (GTOE).

Fuente de energía	Año		Cambio porcentual anual 1971 - 2002 (%)
	1971	2002	
Carbón	1.407	2.389	1,7%
Petróleo	2.413	3.676	1,4%
Gas	892	2.190	2,9%
Nuclear	29	892	11,6%
Hidráulica	104	224	2,5%
Biomasa	684	1.119	1,6%
Otras fuentes renovables	4	55	8,8%
Total	5.533	10.545	2,0%

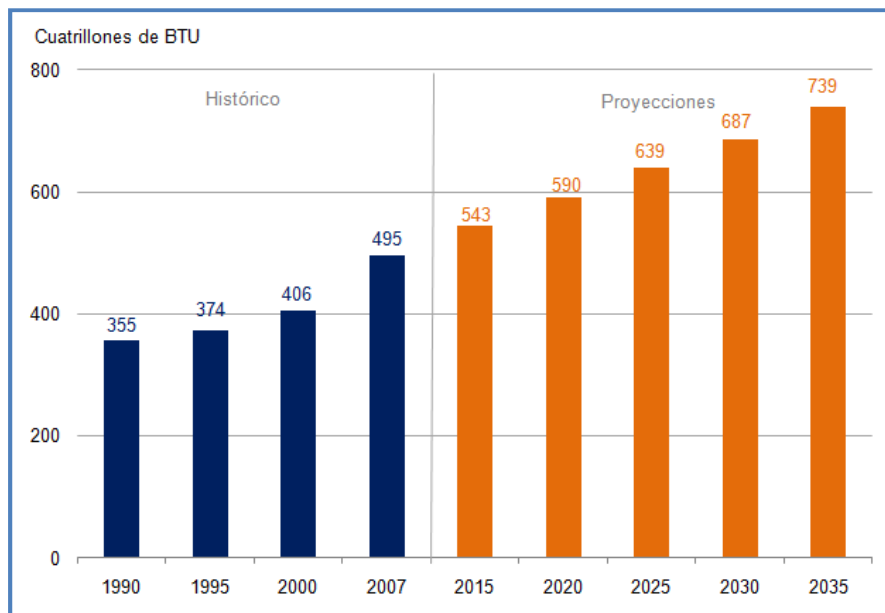
Fuente: IEA, World Energy Outlook, International Energy Agency, Paris, 2004. **Nota:** GTOE una unidad de medida energética equivalente a "giga toneladas de petróleo", igual a 4.1868×10^7 TJ (Tera Julios).

Por ejemplo, estadísticas de la Agencia Internacional de la Energía (AIE) muestran que la demanda total de energía primaria en el mundo aumentó de 5.536 GTOE en 1971 a 10.545 GTOE en 2002, lo que representa un incremento medio anual del 2% (ver cuadro 2). En las proyecciones del informe *International Energy Outlook* de la misma agencia para el 2010, se concluye que el consumo mundial de energía aumentará en un 49% de 2007 a 2035 (ver figura 6).

De la demanda total de energía primaria en 2002, los combustibles fósiles representan cerca del 80%: donde el petróleo, el carbón, y el gas natural tiene una participación del 35, el 23, y el 21,2%, respectivamente. La biomasa representa el 11% de toda la energía primaria en el mundo, en su mayoría para aplicaciones en la cocina y calefacción en países en vía de desarrollo; donde estas aplicaciones aprovechan muy poco el potencial energético de la misma.

Los valores de los últimos diez años del consumo de energía de British Petroleum Corporation (BP) también muestra que el aumento promedio anual es del 2%. Sin embargo, es importante tener en cuenta que la media de crecimiento en todo el mundo desde 2001 hasta 2004 fue del 3,7%, y del 4,3% entre el 2003 y el 2004. Lo que evidencia que la tasa de crecimiento está aumentando principalmente debido al crecimiento muy rápido en el Asia del Pacífico, la cual registró un aumento promedio de 2001 a 2004 del 8,6%²⁷.

Figura 6. Proyección de la demanda energética para el 2035.



Fuente: IEA, World Energy Outlook 2010, International Energy Agency, Paris, 2010.

²⁷ British Petroleum Corporation, BP Statistical Review of World Energy, 2006, British Petroleum, London, 2006, <http://www.bp.com/statisticalreview/>.

Impulsado por el aumento del consumo energético de China e India, el consumo de energía en todo el mundo puede seguir creciendo a tasas de entre 3 y 5% por lo menos durante algunos años más. Sin embargo, como las altas tasas de crecimiento no puede continuar por mucho tiempo. Diversas fuentes estiman que el incremento medio anual en todo el mundo en el consumo de energía serán del 1,6%²⁸ al 2,5%²⁹. Sobre la base de un aumento del 2% por año (promedio de las estimaciones de otras fuentes), la demanda de energía primaria de 10.345 GTOE en 2002 se duplicará para el 2037 y se triplicará para 2057. Con tales proyecciones de demanda de energía, es importante tener en cuenta todas las estrategias disponibles para satisfacer la demanda futura, sobre todo en los sectores de la electricidad y el transporte.

4.2.2. Contaminación energética. Es de gran preocupación los elevados costos sociales y medioambientales asociados a la generación, transporte y consumo de la energía tradicional y nuclear.

Las emanaciones de las centrales energéticas: tanto de carbón, de petróleo como de incineración de basuras, las calefacciones y los vehículos de combustión; son los responsables directos de la destrucción de los extensos ecosistemas, de daños en los bosques y en el acuífero de los continentes, enfermedades y dolencias en poblaciones humanas, reducción de la productividad agrícola y la corrosión en puentes, edificios y monumentos. Los efectos indirectos también son importantes: tributo de vidas humanas en explosiones de gas, accidentes en sondeos petrolíferos y en minas de carbón, contaminación por derrames de combustible y vertidos químicos, entre muchos otros.

La energía nuclear, que había sido presentada como la solución ideal al problema de la contaminación, se ha planteado por sí misma, como un problema de tal envergadura que ha obligado a muchos países a considerarla en sus planes energéticos para el futuro. No solo por la producción de residuos radiactivos, los problemas de desmantelamiento de instalaciones, el riesgo de accidentes de imprevisibles consecuencias y la proliferación de armas nucleares, sino por el elevado coste de construcción y mantenimiento de las instalaciones.

Como puede intuirse, la industria energética mundial tiene una destacada participación en el proceso de degradación del medio ambiente. Sin embargo, uno de los más preocupantes es su contribución a la generación de gases efecto invernadero (GEI), los cuales son responsables del calentamiento global.

El calentamiento del sistema climático es inequívoco, como evidencian ya los aumentos observados del promedio mundial de la temperatura del aire y del

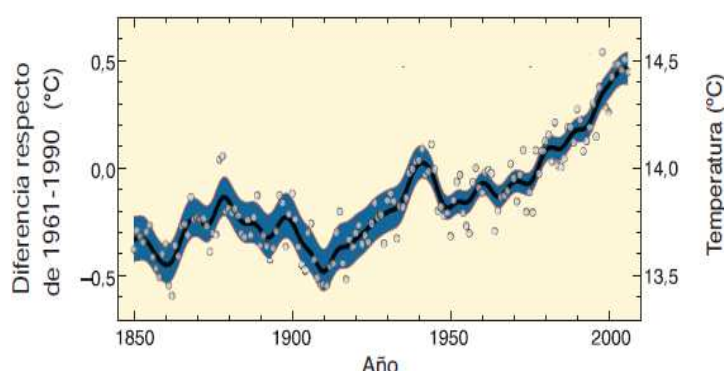
²⁸ IEA (International Energy Agency). 2005. Renewables information 2005, IEA, Paris.

²⁹ IAEA (International Atomic Energy Agency). 2005. Energy, electricity and nuclear power estimates to 2030, Reference data Series No. 1, Vienna, Austria.

océano, el deshielo generalizado de nieves y hielos, y el aumento del promedio mundial del nivel del mar (ver figura 7) ³⁰. De los doce últimos años (1995-2006), once figuran entre los doce más cálidos en los registros instrumentales de la temperatura de la superficie mundial (desde 1850).

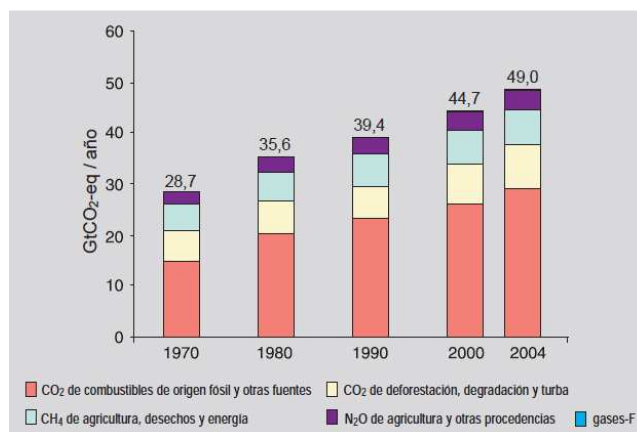
Igualmente, las emisiones mundiales de GEI por efecto de actividades humanas han aumentado, desde la era preindustrial, en un 70% entre 1970 y 2004 (ver figura 8). Solamente las emisiones anuales de dióxido de carbono (CO₂), el cual es el GEI antropógeno más importante, aumentaron en torno a un 80% entre 1970 y 2004.

Figura 7. Cambios en la temperatura mundial a nivel superficial.



Fuente: GRUPO INTERGUBERNAMENTAL DE EXPERTOS SOBRE EL CAMBIO CLIMÁTICO. Cambio climático 2007 – Informe de síntesis. Ginebra, Suiza (2008). Consultado el 23 de Febrero de 2008, p. 3.

Figura 8. Emisiones anuales mundiales de GEI antropógenos 1970 - 2004.

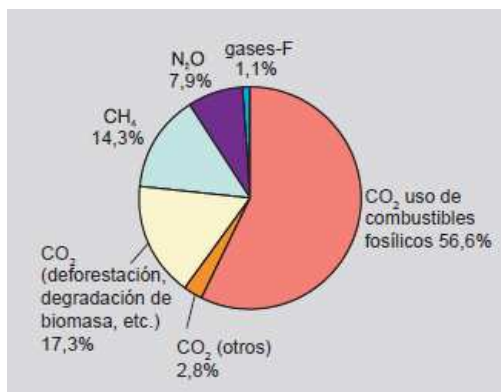


Fuente: GRUPO INTERGUBERNAMENTAL DE EXPERTOS SOBRE EL CAMBIO CLIMÁTICO. Cambio climático 2007 – Informe de síntesis. Ginebra, Suiza (2008). Consultado el 23 de Febrero de 2008, p. 5.

³⁰ GRUPO INTERGUBERNAMENTAL DE EXPERTOS SOBRE EL CAMBIO CLIMÁTICO. Cambio climático 2007 – Informe de síntesis. Ginebra, Suiza (2008). Consultado el 23 de Febrero de 2008.

El informe también evidencia que las concentraciones atmosféricas mundiales de dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) y óxido nitroso (N₂O), todos gases efecto invernadero, han aumentado notablemente por efecto de las actividades humanas desde 1750, y son actualmente muy superiores a los valores preindustriales (ver figura 9).

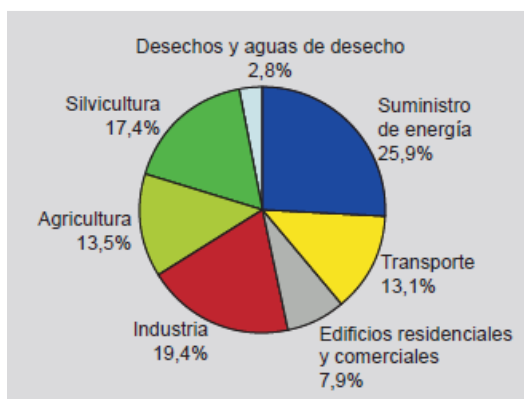
Figura 9. Concentraciones de GEI antropógenos en 2004.



Fuente: GRUPO INTERGUBERNAMENTAL DE EXPERTOS SOBRE EL CAMBIO CLIMÁTICO. Cambio climático 2007 – Informe de síntesis. Ginebra, Suiza (2008). Consultado el 23 de Febrero de 2008, p. 5.

Por otro lado, el estudio también establece claramente cómo los sectores del suministro energético y del transporte son los principales responsables de las emisiones de GEI, con participaciones del 25,9 y el 13,1%, respectivamente (ver figura 10). No en vano, los aumentos de la concentración mundial de CO₂ y CH₄ se deben principalmente a la utilización de combustibles fósiles, los cuales son la principal fuente de generación de energía (ver cuadro 2).

Figura 10. Participación sectorial en las emisiones de GEI antropógenos 2004.



Fuente: GRUPO INTERGUBERNAMENTAL DE EXPERTOS SOBRE EL CAMBIO CLIMÁTICO. Cambio climático 2007 – Informe de síntesis. Ginebra, Suiza (2008). Consultado el 23 de Febrero de 2008, p. 5.

Básicamente, lo expuesto del informe de síntesis del *Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático* establece que el fenómeno del cambio climático es generado por las altas emisiones GEI, las cuales son responsabilidad, al menos en un 40%, del suministro energético y el transporte.

4.2.3. Energía Renovable: respuesta a los problemas del sector energético.

Partiendo de la inquietante realidad de que los actuales medios de generación de energía traen consigo altísimos niveles de contaminación, además de que los combustibles que sostienen dichos mecanismos son limitados y se están agotando a una tasa desmedida, mientras la demanda de energía está en aumento desmedido; es necesario buscar nuevas fuentes energéticas; que además de satisfacer la elevada y creciente demanda energética mundial, sean lo suficientemente amigables con el medio ambiente, para asegurar el sostenimiento de la vida en el planeta.

Este tipo de fuentes energéticas inagotables y de bajos niveles de contaminación reciben el nombre de energías renovables, las cuales se obtienen de procesos naturales que se reponen constantemente. En sus diversas formas, se deriva directamente del sol o del calor generado en las profundidades de la tierra. Se encuentra como energía renovable la electricidad y el calor formado por la energía solar, eólica, oceánica, hidráulica, la biomasa, los recursos geotérmicos, y los biocombustibles y el hidrógeno procedentes de recursos renovables.

En general se acepta que la energía renovable que se produce hoy en día es muy inferior al potencial mundial y contribuye sólo de forma marginal a la satisfacción de las necesidades humanas (ver apartado siguiente). Esto se debe no sólo a razones económicas relacionadas con el costo de los tradicionales recursos fósiles y las opciones políticas, sino también a las limitaciones tecnológicas. Sin embargo, el uso de fuentes de energía renovables es imperativo, tomando en consideración la elevada y creciente demanda energética mundial, el agotamiento de los recursos fósiles y el gran potencial de generación de energía renovable que tiene el planeta. Por otro lado, el uso masivo de las fuentes de energía renovables significará una disminución considerable en el uso de combustibles fósiles, lo que influye en la baja de emisiones de GEI impactando positivamente en el ambiente.

4.2.4. El hidrógeno como vector energético. El hidrógeno es el átomo más ligero y simple de todos los elementos del sistema periódico, con número atómico uno (1) y un peso atómico 1,00794(7) g/mol, es el elemento más abundante de la naturaleza: puesto que constituye aproximadamente el 75% de la materia visible del universo³¹. Fue descubierto en 1776 por el químico y físico inglés Henry

³¹ PALMER, David. Ask an Astrophysicist [En línea], USA: NASA. Consultado el 11 de Diciembre de 2010. Disponible en http://imagine.gsfc.nasa.gov/docs/ask_astro/answers/971113i.html.

Cavendish al que bautizó como aire inflamable. Finalmente fue el químico francés Antoine Laurent de Lavoisier quien le dio el nombre de hidrógeno.

En condiciones normales de presión y temperatura es un gas di-atómico de fórmula H_2 , no tóxico y muy inflamable (sobre todo en contacto con flúor y cloro), incoloro e inodoro. Tiene una gravedad específica de 0.0899g/l (el aire es 14,4 veces más pesado). Su punto de ebullición de tan sólo 20,27 K (-252,88 °C) y un punto de fusión de 14,02 K (-259,13 °C).

El hidrógeno a pesar de ser el elemento más abundante en el universo, no constituye directamente un combustible aprovechable, y por lo tanto, no es una fuente de energía, sino un vector energético (es decir, un portador de energía), puesto que debe ser producido directamente de fuentes primarias. Aunque el hidrógeno no constituye un recurso renovable, éste puede producirse mediante energía solar, eólica o hidráulica como fuentes de electricidad. Lastimosamente, hoy en día aproximadamente el 95% del hidrógeno se obtiene a partir de combustibles fósiles³².

El Hidrógeno es un portador de energía que tiene que producirse a partir de unos recursos consumiendo así una fuente primaria de energía. La mayor parte del hidrógeno es producido actualmente en refinerías de petróleo o por la industria química, que en gran medida utiliza el vapor para extraerlo del gas natural (ver cuadro 3).

Cuadro 3. Fuentes para la producción de hidrógeno.

FUENTE	Cantidad de billones de (Nm ³ / año)	Porcentaje (%)
Gas Natural	240	48
Petróleo	150	30
Carbón	90	18
Electrólisis	20	4
Total	500	100

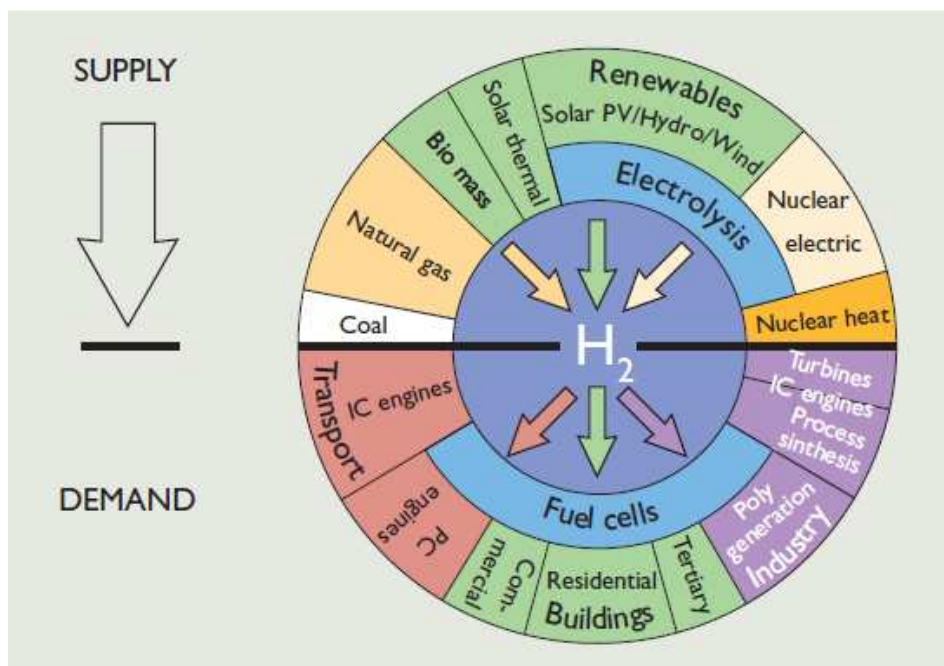
Fuente: U.S. DEPARTMENT ENERGY. Fuel Cells. Washington, USA: Energy Efficiency and Renewable Energy.

El desarrollo de los procesos de producción limpia, sostenible y competitiva en relación a los costos, son la clave para una economía viable y futura de hidrógeno.

³² U.S. DEPARTMENT ENERGY. Fuel Cells. Washington, USA: Energy Efficiency and Renewable Energy.

Afortunadamente, tanto los procesos como las fuentes para producir hidrógeno son muy variados (ver figura 11).

Figura 11. El vector hidrógeno desde la producción hasta el consumo.



Fuente: LINARES HURTADO, José Ignacio y MORATILLA SORIA, Beatriz Yolanda. El hidrógeno como vector energético (I/II). En anales de mecánica y electricidad, Marzo – Abril 2007, p. 11.

El hidrógeno como combustible presenta una serie de ventajas tales como: su alta volatilidad, su alto límite de inflamabilidad y detonación, su alta temperatura de combustión espontánea y su alta disponibilidad; además de que es un material seguro en espacios abiertos, no es tóxico, su combustión se produce generalmente sin emisión de contaminantes, no produce CO_2 , tiene una alta densidad energética en función a la masa y requiere de una baja energía de activación.

En cuanto a las desventajas del hidrógeno como vector energético se encuentran su baja temperatura de licuefacción, su baja energía de activación y su baja densidad energética en base volumétrica, además de que es extremadamente volátil, es poco seguro en espacios confinados, es un combustible secundario por lo que se debe consumir energía para producirlo y especialmente que los costos de transporte y almacenamiento elevados y de implementación compleja.

Se presenta un cuadro comparativo entre el hidrógeno y tres combustibles fósiles comunes, con la finalidad de contextualizar el potencial energético que presenta este material frente a los otros (ver cuadro 4):

Cuadro 4. Comparación entre el hidrógeno y combustibles tradicionales.

Característica	Hidrógeno	Gasolina	Propano	Metano
Poder calorífico inferior (Kj/g)	120	43	46	50
Densidad gas (Kg/Nm ³)	0,09	-	2,01	0,717
Densidad energética gas (Mj/Nm ³)	10,8	-	92,5	35,8
Densidad líquido (Kg/l)	0,071	0,733	-	-
Densidad energética liq. (Mj/l)	10,8	31,5	-	-
Límites de inflamabilidad (%)	4,0 - 75	1,0 - 7,6	2,1 - 9,5	5,3 - 15,0
Límites de detonación (%)	18,3 - 59	1,1 - 3,3	3,1 - 7	6,3 - 13,5
Mínima energía de activación (mJ)	0,02	0,24	0,26	0,29
Temperatura de combustión espontánea (K)	858	501 - 744	760	813
Emisiones (mg CO ₂ /kJ)	0	80	65	55
Visibilidad de la llama	no	si	si	si
Toxicidad (combustible y emisiones)	no	si / si	si / si	si / si

4.3. ELECTROLITOS POLIMÉRICOS SÓLIDOS

Los electrolitos poliméricos sólidos (en inglés SPEs) han sido estudiados con gran intensidad en los últimos años debido a su gran aplicabilidad en diversos dispositivos electroquímicos, tales como: teléfonos celulares, el desarrollo de delgadas tarjetas de crédito y computadores portátiles³³.

Los SPEs no son más que la combinación de matrices poliméricas, compuestos plastificantes, sales metálicas alcalinas y solventes³⁴, los cuales se presentan generalmente en forma de disoluciones. Sin embargo, éstos materiales pueden formar películas dimensionalmente estables, caracterizadas por una conductividad baja a temperatura ambiente, la cual se encuentra entre 10^{-7} – 10^{-8} Scm⁻¹ siendo valores muy bajos para su aplicación en dispositivos electroquímicos. En la búsqueda de mejorar la conductividad a temperatura ambiente de los SPEs se han sugerido varios métodos en el contexto científico; mezclas de diferentes polímeros y polímeros modificados con plastificantes o mezclas de solventes, son algunos buenos ejemplos de lo que se ha desarrollado hasta ahora.

³³ GRAY, Fiona M. Solid Polymer: Electrolytes: Fundamental and Technological Application. New York, 1991.

³⁴ VASHISHTA, P; Mundy, J.N. and SHENOY, G. K. Fast ion transport in solids: electrodes, and electrolytes. Editorial North Holland, USA 1979.

4.3.1. Conducción electrónica Vs. conducción iónica. En el estudio de los procesos de conducción de los materiales, se pueden encontrar dos tipos de conductividad: la conductividad electrónica y la conductividad iónica [102-105]. La primera se caracteriza por que el material conductor exhibe o no, en cualquier condición, el movimiento de partículas eléctricamente cargadas a través de él como medio de transmisión, donde el movimiento de las cargas constituye una corriente eléctrica. En segundo lugar, la conducción iónica³⁵ se caracteriza porque a determinadas condiciones de temperatura, estado, presión, etc. un material permite o no el movimiento de moléculas cargadas a través de él como medio de transporte, donde dicho movimiento de cargas también genera una corriente eléctrica que puede realizar algún tipo de trabajo.

En el cuadro anterior se presentaron los valores de conductividad típicos para materiales de conducción iónica y electrónica (ver cuadro 5). Las conductividades incrementan generalmente con el aumento de la temperatura³⁶; excepto los materiales metálicos, donde la mayor conductividad es observada a temperaturas bajas.

Cuadro 5. Valores típicos de conductividad para diferentes materiales.

Conductores Iónicos	Cristales iónicos	$10^{-16} -- 10^{-2}$
	Electrólitos sólidos	$10^{-1} -- 10^3$
	Electrólitos fuertes (líquidos)	$10^{-1} -- 10^3$
Conductores Electrónicos	Metales	$10^3 -- 10^7$
	Semiconductores	$10^{-7} -- 10^5$
	Aislantes	$< 10^{-10}$

Fuente: OLIVEIRA PASTORE, Heloise. Conducción Iónica y Electrólitos Sólidos. Brasil. En: Chemkeys - Libertad para aprender, (Febrero 2001); p. 2. Universidad Estatal de Campiñas, Instituto de Química.

Aunque la mayoría de los dispositivos electroquímicos que se están distribuyendo comercialmente se basan en electrolitos acuo-líquidos de conducción iónica, se está trabajando intensamente por remplazar estos materiales debido a las limitaciones que imponen en los dispositivos donde son empleados, como lo son: los estrechos rangos y elevadas temperaturas de operación, los cortos ciclos de vida, su gran tamaño, la dificultad de ser elaborados, entre otras. Debido a lo anterior, se está trabajando intensamente en el desarrollo de conductores iónicos en estado sólido [57-58; 75-80], los cuales presentan valores de conductividad

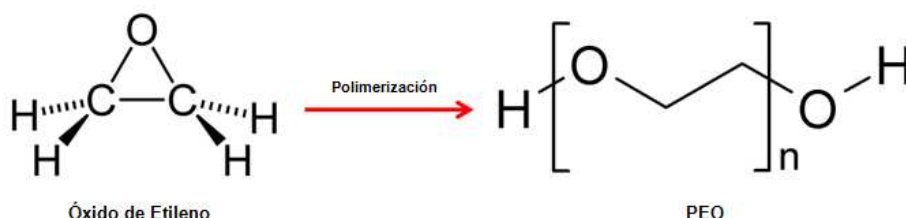
³⁵ Ibid., p. 2.

³⁶ FERNANDEZ OTERO, Toribio. Polímeros Conductores: síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas. Revista Iberoamericana de Polímeros, Vol. 4, 2003. Cartagena - España.

más elevados, rangos de temperatura de operación más flexibles cercanos a la temperatura ambiente, son más fáciles de elaborar; por lo que son más convenientes para la aplicación en dispositivos electroquímicos, como las celdas de combustible.

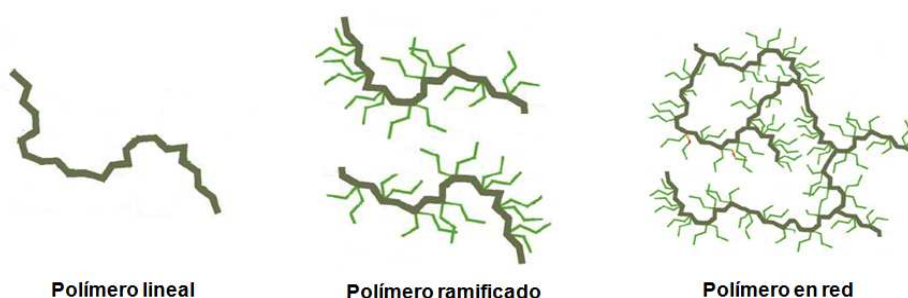
4.3.2. Electrolitos Poliméricos. Los polímeros son macromoléculas, en su mayoría de tipo orgánicas, formadas por la unión de moléculas más pequeñas llamadas monómeros. Por ejemplo, el óxido de polietileno (PEO) es obtenido a partir del proceso de polimerización del óxido de etileno, tal y como se presenta a continuación (ver figura 12):

Figura 12. Formación de PEO a partir de la polimerización del Óxido de etileno.



Esta reacción se presenta fácilmente en polímeros lineales donde las cadenas pueden ser terminadas, por ejemplo, por grupos -OH . Se pueden presentar otro tipo de estructuras de cadenas poliméricas, tales como las ramificadas o en red (ver figura 13).

Figura 13. Tipos de cadenas poliméricas.

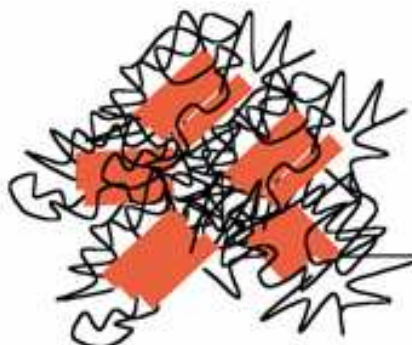


La regularidad de las unidades de repetición del monómero permite formar una estructura cristalina donde las cadenas poliméricas pueden disponerse de forma laminar³⁷, las cuales son incrustadas en una estructura amorfa (ver figura 14). Para el PEO, por ejemplo, el grado de cristalinidad es cercano al 80% y el punto de fusión de la estructura cristalina se encuentra a rededor de 65°C ³⁸.

³⁷ BILLMEYER, F. W. Jr. Textbook of Polymer Science. John Wiley & Sons. New York, 1984.

³⁸ ARMAND, M. B. Polymer Electrolytes Reviews. Elsevier Applied Science, Vol. 1. London, 1987.

Figura 14. Estructuras cristalina y amorfa de una cadena polimérica.



Fuente: MANZO, Michelle A. Polymer energy rechargeable system battery being developed (June 25 de 2003). National Aeronautics and Space Administration [Consultado 17 de febrero de 2011]. Disponible en Internet: <http://www.grc.nasa.gov/WWW/RT/RT2002/5000/5420manzo.html>.

Cuando la temperatura del material decrece hasta llegar a la temperatura de transición vítrea (T_g), las regiones amorfas sufren una transición de fase desde un estado estático a un estado dinámico; los cuales se asocian a las fases elastómera y vítrea, respectivamente.

4.3.2.1. Propiedades térmicas. En la mayoría de los casos, los polímeros presentan dos temperaturas de transición: la temperatura de *transición vítrea*, T_g , y la *temperatura de fusión*, T_m . Cuando los polímeros son completamente amorfos sólo presentan temperatura de transición vítrea y si existieran los polímeros completamente cristalinos sólo presentarían temperatura de fusión. Las temperaturas de transición vítrea y de fusión en los polímeros determinan el rango de temperaturas en el cual se pueden usar y afectan sus propiedades mecánicas³⁹.

La temperatura de transición vítrea es aquella por debajo de la cual un polímero mantiene las características de un vidrio: fragilidad y rigidez. Es necesario que en los polímeros electrolíticos la temperatura de transición vítrea sea baja para que de esta manera el material adquiera la estructura amorfa y sea conveniente el movimiento segmental en las cadenas del polímero a temperaturas cercanas al ambiente. Si la temperatura de transición vítrea es cercana o superior a la temperatura ambiente, el polímero requerirá altas temperaturas para adquirir el movimiento segmental de sus cadenas necesario para la migración iónica⁴⁰.

Por otro lado, en la temperatura de fusión el polímero pasa al estado fluido si éste se considera como un polímero cristalino o semi-cristalino. Los polímeros amorfos por lo tanto no se funden sino que se reblandecen. Las fuerzas

³⁹ R.A. Vargas, V.H. Zapata, E. Matallana, M.A. Vargas; More thermal studies on the PVOH/H₃PO₂ solid proton conductor gels, *Electrochimica Acta* 46 (2001) 1699-1702.

⁴⁰ J. P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, 1953, p. 444.

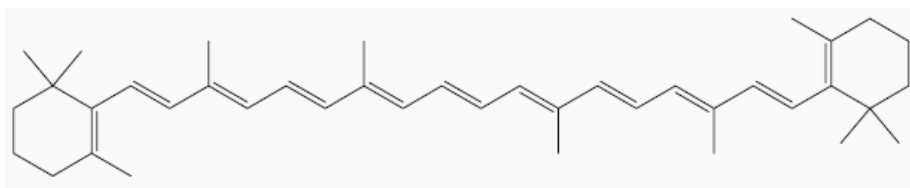
intermoleculares son el principal factor que determina la temperatura de fusión, ellas son responsables de la agregación molecular y pueden expresarse como la energía necesaria para separar una molécula del agregado sólido o líquido. A esta energía se la denomina energía cohesiva y alcanza valores inferiores a las 10 Kcal/mol⁴¹.

Existe una temperatura en la cual los polímeros se degradan, es decir pierden su estabilidad térmica ocurriendo entonces una pirólisis o despolimerización de la cadena. Esta temperatura, T_h , depende de diferentes factores como: la presencia de enlaces químicos que posean alta energía como los enlaces múltiples que aumentan la estabilidad, la presencia de oxígenos en la cadena y el incremento en el número de anillos aromáticos (como por ejemplo el benceno, C_6H_6) que también aumentan la estabilidad⁴².

4.3.2.2. Propiedades de conducción. Una de las principales características de los materiales poliméricos es que son generalmente malos conductores eléctricos, por lo que se emplean masivamente en la industria eléctrica y electrónica como materiales aislantes. Sin embargo, como en otros casos, los sistemas biológicos muestran excepciones a las reglas establecidas, como se verá en breve.

En uno de los procesos más importantes para la vida, el proceso fotosintético, la luz es adsorbida por un centro receptor, transformada en una carga electrónica, que debe ser transmitida a la región de síntesis de productos. El “cable molecular” que realiza esta función es el compuesto caroteno, como el que está presente en la zanahoria (ver figura 15), el cual manifiesta la propiedad de conjugación extendida que consiste en que los átomos de carbono en la cadena están unidos entre sí por una sucesión de enlaces simples y dobles alternados, y ya que los enlaces dobles tienen un par electrónico en orbitales de mayor movilidad (π), estas cargas pueden moverse en la cadena⁴³.

Figura 15. β -Caroteno Colorante de la zanahoria con conjugación extendida.



Fuente: BERBERO, Cesar Alfredo. Polímeros Conductores y semiconductores. De la biología a la nanotecnología. Argentina. En: Asociación Argentina de Materiales, (Septiembre 2005); p. 1. Universidad Nacional Río Cuarto, Programa de Desarrollo de Materiales Avanzados.

⁴¹ Ibid., p. 232.

⁴² Ibid., p. 282.

⁴³ BERBERO, Cesar Alfredo. Polímeros Conductores y semiconductores. De la biología a la nanotecnología. Argentina. Asociación Argentina de Materiales, Septiembre 2005. Universidad Nacional Río Cuarto, Programa de Desarrollo de Materiales Avanzados, p. 1.

Por otro lado, son conductores curiosamente, o quizás no tanto, el primer polímero conductor sintético, el poliacetileno, el cual presenta una estructura similar. El descubrimiento de este material y del mecanismo por el cual es posible aumentar la conductividad de un material conjugado en varios órdenes de magnitud, por Shirakawa, Heeger y MacDiarmid, fue premiado con el premio Nobel de Química para el año 2004⁴⁴.

Aunque el marco conceptual sobre los polímeros conductores es amplio, es importante resaltar la importancia que tienen los electrolitos poliméricos de estado sólido (SPEs) para el desarrollo de este trabajo. Se puede entender por electrolito polimérico a una membrana que posee propiedades de transporte de cargas iónicas comparables con la de soluciones comunes. El desarrollo de electrolitos polímeros ha llamado la atención de muchos investigadores en las últimas tres décadas ya que se encuentran las aplicaciones no sólo en las baterías de litio, sino también, en otros dispositivos electroquímicos, tales como supercondensadores y celdas de combustible. Los electrolitos polímeros tienen varias ventajas sobre sus homólogos líquidos, como por ejemplo, que estos electrolitos no incluyen corto-circuitos a causa de una fuga interna producto de una reacción del combustible en la superficie del electrodo⁴⁵. Estas ventajas han sido reportadas en detalle [100; 111-115].

4.3.3. El fenómeno de conducción en los electrolitos poliméricos. En los conductores iónicos sólidos, es habitual entender el proceso de conducción como causa de la difusión por saltos de los portadores de carga, es decir la migración de moléculas cargadas positiva o negativamente a través de los defectos del material. Cuando la mayoría de las posiciones ocupadas o que están en disposición de serlo se encuentran vacías, se habla de los propios iones como portadores de carga; mientras que si es una minoría de dichas posiciones la que está vacía, el papel de los portadores de carga se asigna precisamente a dichas vacantes. En cualquier caso, es necesario que el material presente el fenómeno conocido como desorden posicional, propio de los materiales amorfos, caracterizado porque el número de posiciones o vacancias es mayor que el número de iones móviles, resultando imposible conseguir una forma óptima de organizar los iones en dichas disposiciones.

El transporte iónico en electrolitos poliméricos toma lugar en las regiones amorfas de la estructura. A partir de la temperatura de transición vítrea los materiales son prácticamente aislantes, lo cual indica que el transporte iónico ocurre sólo cuando la estructura polimérica amorfa es dinámica.

⁴⁴ SHIRAKAWA, Hideki; MacDIARMID, Alan G; HEEGER, Alan J. The novel Prize in Chemistry, 2000: Conductive Polymers. The Royal Swedish Academy of Science.

⁴⁵ MacCALLUM, J.R. and VINCENT, C.A. Polymer electrolytes: reviews I. Elsevier, London (1987).

En este contexto, se conoce que la adición de un relleno dentro de la matriz polimérica permite reducir la temperatura de transición vítrea (T_g) y la cristalinidad del polímero, permitiendo así incrementar las fases amorfas de la matriz, lo que incrementa la conductividad iónica, es decir que puede convertirse en conductor iónico a un polímero inicialmente dieléctrico a partir de la incorporación de un material externo.

Existen varios rellenos cerámicos, tales como Al_2O_3 , TiO_2 ⁴⁶, SiO_2 ⁴⁷, los cuales han sido estudiados ampliamente. Estos resultados experimentales indican mejoras en la conductividad iónica, y en propiedades térmicas y mecánicas para diferentes materiales que fueron adheridos dentro de un electrolito polimérico sólido (SPE). La razón por la cual aumentó la conductividad iónica del composito electrolítico polimérico fue explicado como que las partículas del relleno cerámico en la matriz polimérica ocasionaron algunos defectos y un volumen libre en la interfaz entre las partículas cerámicas y la cadena polimérica, donde se entiende por electrolítico polimérico a cualquier sustancia polimérica que contiene iones libres, los cuales funcionan como un medio conductor eléctrico.

4.3.3.1. Modelo de conducción de Arrhenius. En los complejos poliméricos el movimiento iónico en el electrolito involucra el movimiento de los “portadores de carga libre” con el movimiento coordinado de los segmentos poliméricos. El movimiento segmental de las regiones amorfas hace posible que las cadenas de los polímeros transporten los iones a una determinada distancia y entonces, dispongan de ellos otros segmentos donde el procedimiento se repite. Como se sabe, las partículas que contribuyen a la conductividad son los iones transportadores de carga. Una relación general para la conductividad puede ser establecida con base en la siguiente ecuación, donde n_i indica el número de transportadores por unidad de volumen, μ_i la movilidad, z_i es la carga de los portadores y e_o es la carga elemental⁴⁸.

$$\sigma = \sum_i n_i z_i e_o \mu_i \quad (4.3)$$

Sin embargo, la expresión anterior es difícil de usar, ya que es imposible conseguir un estimativo del número de portadores de carga diferentes en el polímero. Por ello, en el intento por describir la conductividad iónica se han desarrollado diferentes modelos, de los cuales, uno de los más comunes y útiles es el modelo de conducción de Arrhenius.

⁴⁶ BAGLIO, V. et al. Nafion–TiO₂ composite DMFC membranes: physico-chemical properties of the filler versus electrochemical performance, *Electrochimica Acta*, Vol. 50, Issue 5, 15 January 2005, p. 1241.

⁴⁷ PANERO, S. et al. Composite poly(vinyl alcohol) membranes for fuel cell application, *Journal of Power Sources*, Vol. 142, Issues 1-2, 24 March 2005, p. 43.

⁴⁸ H. Eliasson, *Dielectric and Conductivity Studies of a Silver ion Conducting Polymer*, Ph.D. thesis, Chalmers University of Technology.

El modelo de conducción de Arrhenius muestra el comportamiento simple de la conductividad como función de la temperatura cuando se grafica $\log \sigma$ vs. $1000/T$ formándose líneas rectas que son ajustadas mediante la siguiente expresión, donde E_a es denominada energía de activación y K_B es la constante de Boltzmann⁴⁹.

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{[-E_a / K_B T]} \quad (4.4)$$

Básicamente, tomando los datos de conductividad en función de la temperatura se realiza un gráfico $\log \sigma$ vs. $1000/T$. A partir de la linealización de la ecuación anterior (mediante la función logarítmica) y de los gráficos realizados, se obtiene la ecuación de la recta, donde la pendiente está asociada a la energía de activación⁵⁰, tal y como se muestra a continuación:

$$\log[\sigma] = \log[\sigma_0 e^{[-E_a / K_B T]}] \quad (4.5)$$

$$\log[\sigma] = \log[\sigma_0] + \left(\frac{-1000 E_a}{1000 K_B T} \right) \log[e] \quad (4.6)$$

$$\log[\sigma] = \log[\sigma_0] + \left(\frac{-1000 E_a \log[e]}{1000 K_B} \right) * \left(\frac{-1000}{T} \right) \quad (4.7)$$

$$y = b + m * x \quad (4.8)$$

Donde la energía de activación se obtienen de la siguientes expresión donde “m” representa la pendiente de la línea recta del gráfico $\log \sigma$ vs. $1000/T$:

$$E_a = \frac{-1000 * m * K_B}{\log[e]} \quad (4.9)$$

Esta variable representa la mínima cantidad de energía necesaria para que la membrana sufra un proceso de conducción iónica.

4.3.3.2. Efecto de la humedad en la conductividad de los SPEs.

Investigaciones anteriores han desarrollado el tratamiento de la interacción entre los polímeros y el vapor de agua, y los análisis de las propiedades eléctricas de

⁴⁹ M. Armand; Solid State Ionics 69 (1994) 309.

⁵⁰ M. A. Ratner, D. F. Shriver; Ion Transport in Solvent-Free Polymers, Chem. Rev. 88 (1988), p. 109-124.

estos materiales como una función de la humedad^{51,52}; la cual es definida como la cantidad de vapor de agua contenida en un lugar e instante determinados.

Generalmente ha sido aceptado que la conductividad iónica de complejos secos polímero-sal o polímeros electrolíticos es promovida por el movimiento segmental de las cadenas poliméricas. El espacio entre las cadenas poliméricas puede ser aprovechado por la absorción de agua cuando la membrana polimérica es expuesta al medio ambiente. Como es bien conocido, la conductividad de los polímeros electrolitos usualmente se incrementa con la humedad. De acuerdo con esto, la humedad que ha sido absorbida por el polímero, incrementa la constante dieléctrica y promueve la disociación iónica.

Bajo el principio que establece la dependencia de la conductividad iónica de los electrolitos poliméricos con la humedad⁵³, se sustentan los procesos de reticulación con GA y de ionización con KOH, los cuales se caracterizan por la inmersión de las membranas elaboradas en disoluciones buscando así mejorar la conductividad.

4.4. REACTIVOS Y FUNCIONES

Figura 16. Reactivos utilizados en la preparación de las membranas.



De derecha a izquierda: Alcohol polivinílico, Agua destilada, Alcohol isopropílico, Acetona, Ácido clorhídrico y Glutaraldehído.

⁵¹ Ernesto R. Gonzalez, Tatiana J. P. Freire; Effect of membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 503 (2001) 57-68.

⁵² R.I. Mattos, C.E. Tambelli, J.P. Donoso, A. Pawlicka; NMR study of starch based polymer gel electrolytes: Humidity effects, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 1461.

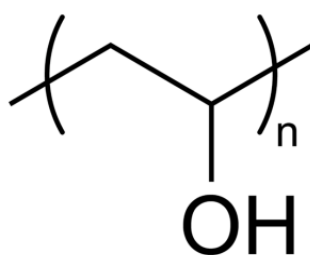
⁵³ ZAPATA SANCHEZ, Víctor Hugo. Estudio térmico y eléctrico del sistema polimérico formado con polialcohol de vinilo (PVOH), fosfato di-hidrogenado de litio (LiH_2PO_4), alúmina (Al_2O_3) y agua (H_2O) [CD-ROM]. Santiago de Cali: Universidad del Valle. Facultad de Ciencias Naturales y Exactas. Departamento de Física, 2008. 1 CD-ROM.

Para la elaboración de los electrolitos poliméricos objeto de estudio, se emplea el compuesto Polyvinyl Alcohol (PVA) como elemento base de la matriz polimérica. El dióxido de titanio (TiO_2) se usa como relleno cerámico dentro de la matriz y cumple funciones de elemento dopante. Los reactivos Glutaraldehído (GA) e Hidróxido de potasio (KOH) se usan como agente enlazador y agente activador del proceso de conducción, respectivamente. Cada uno de estos compuestos y su función dentro del proceso de síntesis del compuesto polimérico se presentaran a continuación (ver figura 16):

4.4.1. Polyvinyl alcohol (PVOH, PVA, o PVAL). El alcohol polivinílico fue preparado por primera vez por Hermann y Haehnel en 1924 mediante la hidrólisis del acetato de polivinilo en etanol con hidróxido de potasio. Las características físicas y sus específicos usos funcionales dependerán del grado de polimerización y el grado de hidrólisis que presente el compuesto, los cuales dependen del momento en que se detenga el proceso de polimerización. El alcohol polivinílico se clasifica en dos tipos a saber: parcialmente hidrolizado y totalmente hidrolizado.

Este compuesto es un material inodoro e insípido, transparente, blanco o de color crema en polvo granular. Es utilizado como una película de barrera contra la humedad para las tabletas de suplemento alimenticio y para los alimentos que contienen inclusiones o alimentos que necesitan ser protegidos de la absorción de humedad. También es soluble en agua, ligeramente soluble en etanol, pero insoluble en otros solventes orgánicos. Típicamente una solución al 5% de alcohol polivinílico presenta un pH entre 5,0 - 6,5. El PVA tiene un punto de fusión entre 180 - 190 °C, un peso molecular entre 26.300 - 30.000, y un grado de hidrólisis de 86,5 - 89% (ver figura 17).

Figura 17. Estructura molecular del PVA.



Haciendo alusión a los electrolitos sólidos poliméricos (SPEs), los cuales son útiles para una variedad de dispositivos electroquímicos, tales como teléfonos celulares, tarjetas de crédito inteligentes, y los ordenadores portátiles⁵⁴; el compuesto PVA presenta excelentes propiedades físicas como: estabilidad química en un amplio

⁵⁴ HASSAN, C.M. and PEPPAS, N.A. Advances in Polymer Science. Springer-Verlag, Volume 153, Berlin (Heidenberg) 2000.

rango de temperatura, fácil manufacturación de películas de gran tamaño e hidrofilia; por lo que es un material atractivo para el uso como un electrolito polimérico en dichos dispositivos.

Debido a la hidrofilia, el PVA interactúa fuertemente con el grupo hidroxilo presente en el agua, permitiendo la fácil elaboración de electrolitos poliméricos alcalinos. En síntesis, tales electrolitos de PVA consisten en una matriz polimérica inmersa en soluciones acuosas cargadas con materiales electrolíticos alcalinos, los cuales son atrapados por el polímero base. Aunque según los estudios realizados, se conoce que las membranas poliméricas de PVA pueden formar películas dimensionalmente estables, con valores de conductividad entre 10^{-1} y 10^{-2} Scm^{-1} a 25 °C, las propiedades de transporte iónico de tales materiales no se han estudiado con la profundidad requerida [42-43; 45-46; 80; 123-124].

Como fue demostrado por Yang, Lin y Wu en Noviembre del 2004⁵⁵, las propiedades características de los electrolitos alcalinos formados con base en el material polimérico PVA, como lo son: la resistencia mecánica, la estabilidad química, y las propiedades de transporte iónico, etc.; pueden ser adaptadas o modificadas según el relleno cerámico que ocasione los defectos o vacancias en la matriz.

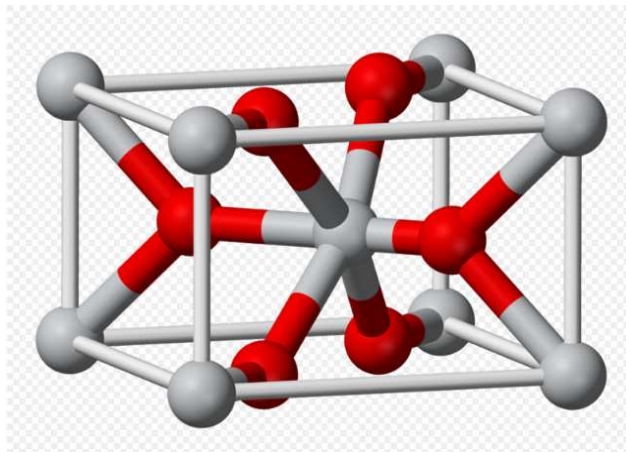
4.4.1.1. Óxido de Titanio (TiO₂). El óxido de titanio (IV) o dióxido de titanio es un compuesto químico de fórmula TiO₂ (ver figura 18). Este compuesto se presenta en la naturaleza en varias formas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura tetragonal) y brookita (estructura ortorrómbica). El TiO₂ rutilo y anatasa se producen industrialmente en grandes cantidades y se utilizan como pigmentos y catalizadores, y en la producción de materiales cerámicos.

Debido a que el TiO₂ presenta excelentes propiedades de dispersión, su estabilidad química y su no toxicidad, es el pigmento inorgánico más importante en términos de producción mundial.

Algunas de las propiedades que más sobresalen del dióxido de titanio, son que refleja casi toda la radiación visible y ultravioleta que le llega, y mantiene su color de forma permanente, debido a que es una de las sustancias químicas más blancas que existen con un índice refracción del 2.4, similar al del diamante; es un fotocatalizador muy eficaz acelerando las reacciones químicas provocadas por la radiación luminosa; es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV; es anfotérico, muy estable químicamente y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos.

⁵⁵ YANG Chun-Chen; LIN, Sheng-Jen y WU, Gwo-Mei. Study of ionic transport properties of alkaline poly(vinyl) alcohol-based polymer electrolytes. Materials Chemistry and Physics, Vol. 92, Issue 1, July 2005, p. 251.

Figura 18. Estructura molecular del TiO_2 – Rojo: Oxígeno; Gris – Titanio.



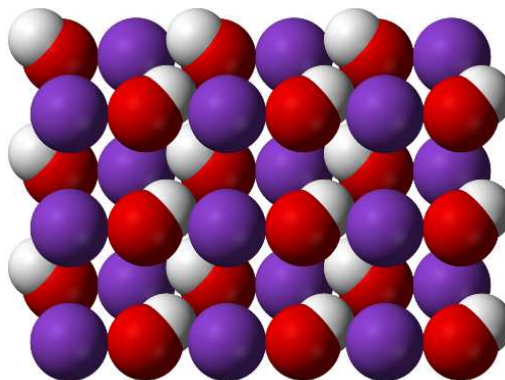
Fuente: MILLS, Ben. Ball and stick model of part of the crystal structure of rutile, one of the mineral forms of titanium dioxide, TiO_2 . Disponible en internet en: <http://es.wikipedia.org/wiki/Archivo:Rutile-unit-cell-3D-balls.png>, consultado el 05 de Abril del 2010.

En este proyecto se busca dispersar nanopartículas de dióxido de titanio sobre una matriz polimérica de PVA con el objetivo de generar electrolitos poliméricos de estado sólido con aplicación en celdas de combustible de intercambio protónico. La adhesión del relleno de TiO_2 sobre el PVA busca específicamente mejorar los valores de conductividad iónica, y las propiedades térmicas y mecánicas. La razón por la cual la adhesión del relleno en la matriz polimérica aumenta la conductividad iónica del compuesto electrolítico es que las partículas TiO_2 en la matriz ocasionan algunos defectos o vacancias, generando así un volumen libre en la interfaz entre las partículas cerámicas y la cadenas poliméricas, por donde pueden transitar las moléculas cargadas (iones).

4.4.1.2. Dopaje con hidróxido de potasio (KOH). El Hidróxido de potasio (también conocido como potasa cáustica) es un compuesto químico inorgánico de fórmula KOH (ver figura 19), el cual es empleado como base fuerte de uso común. Este material tiene muchas aplicaciones industriales y comerciales, la mayoría de ellas explotan su reactividad y su corrosividad natural. Se estima que la producción de hidróxido de potasio para el año 2005 estuvo entre 700.000 a 800.000 toneladas.

El KOH es un compuesto higroscópico, por lo que absorbe agua de la atmósfera y termina por disolverse al aire libre. Debido a lo anterior, el hidróxido de potasio contiene cantidades variables de agua (así como los carbonatos). Su disolución en agua es altamente exotérmica, con lo que la temperatura de la disolución aumenta, llegando incluso, a veces, al punto de ebullición. Su masa molecular es de 56g/mol.

Figura 19. Estructura molecular del KOH.



Fuente: MILLS, Ben. Space filling model of part of the crystal structure of potassium hydroxide, KOH. Disponible en internet en: <http://es.wikipedia.org/wiki/Archivo:Potassium-hydroxide-xtal-3D-vdW.png>, consultado el 05 de Abril del 2010

Una de las aplicaciones más importantes que ha tenido el KOH en los últimos años es como portador de carga en matrices poliméricas para el desarrollo de electrolitos sólidos poliméricos (SPEs). En general lo que se busca con la inmersión de la matriz polimérica de PVA en una solución acuosa rica en KOH es aprovechar las capacidades del polímero para interactuar fuertemente con el grupo hidroxilo (OH^-) permitiendo así que los iones cargados puedan transitar por las vacancias de la matriz, las cuales fueron establecidas por el óxido metálico (TiO_2).

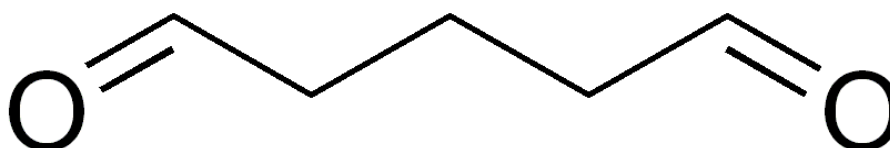
Yang y Lin [42 y 124] han preparado y examinado las propiedades electroquímicas del polímero electrolito alcalino PEO-PVA-KOH, igualmente estudiaron el electrolito alcalino polimérico PVA-KOH para emplearlo en pilas de combustible alcalinas (Zn-aire) y baterías recargables de Ni-MH.

Por otro lado, el sistema polimérico con adhesión de un relleno cerámico de litio parece ser el más ampliamente estudiado debido a su potencial aplicación en baterías de alta energía específica. Existen algunos estudios que sintetizan y caracterizan el sistema PEO-KOH como electrolito polimérico con aplicación en dispositivos electroquímicos⁵⁶. Lewandowski *et al* estudiaron el electrolito alcalino PVA-KOH mediante las técnicas de espectroscopía de impedancias y voltimetría cíclica. Se encontró que la conductividad iónica del compuesto está entre el orden de 10^{-3} y $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, la cual se encuentra en función del porcentaje de peso del dopante en la matriz polimérica y de la humedad relativa de la membrana.

⁵⁶ LEWANDOWSKI, A. Supercapacitor based on activated carbon and polyethylene oxide–KOH–H₂O polymer electrolyte, *Electrochimica Acta*, Vol. 46, Issue 18, 31 May 2001, p. 2777.

4.4.1.3. Reticulación con Glutaraldehído (GA). El Glutaraldehído (GA) es un compuesto orgánico de fórmula $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CHO})_2$ (ver figura 20), es un agente corrosivo, líquido, aceitoso e incoloro; se utiliza para la desinfección de equipos médicos y dentales, también se utiliza para el tratamiento de agua industrial y como un conservante químico.

Figura 20. Estructura molecular del Glutaraldehído (GA).



El GA se produce industrialmente por la oxidación de ciclopenteno y por la reacción de Diels-Alder de la acroleína y del metil-vinil-éter, seguida del proceso de hidrólisis. Al igual que otros compuestos similares, no existe típicamente como di-aldehído sino como hidrato.

Una solución de GA con un porcentaje de concentración entre 0,1 y 1,0%, puede ser utilizada para actividades de desinfección y como conservante para el almacenamiento a largo plazo. También se emplea GA en microscopía electrónica biológica como agente fijador, puesto que permite estabilizar las muestras biológicas tales como bacterias, material vegetal y células humanas, mediante la expansión molecular y el cruzamiento de enlaces entre las diferentes proteínas. Igualmente, en aplicaciones bioquímicas se emplea GA como un agente “*crosslinker*”, es decir que permite la conexión entre dos o más cadenas poliméricas, para formar un solo compuesto macromolecular, proceso conocido en lengua castellana como *reticulación*.

Al igual que se emplea el GA para el cruzamiento de enlaces entre cadenas proteínicas, se pretende emplear este compuesto para mejorar la conexión entre la matriz polimérica de PVA y el relleno cerámico TiO_2 , mediante el proceso denominado “*cross-linking*”, el cual puede ser traducido como reticulación. Se define formalmente al proceso de reticulación como al establecimiento de vínculos entre cadenas poliméricas y otros compuestos mediante la inmersión en un agente reticulador o enlazador (*crosslinker*). Los enlaces establecidos pueden ser de tipo iónico o covalente, y pueden aplicarse tanto a polímeros sintéticos como naturales.

Cuando las cadenas del polímero están unidas por enlaces cruzados con otros compuestos mediante el agente reticulador, pierden parte de su capacidad para mover las cadenas poliméricas individuales, debido al aumento de la rigidez y las fases amorfas. Por ejemplo, un polímero líquido (donde las cadenas son de libre flujo) puede convertirse en un material en estado sólido gel, debido al entrecruzamiento de las cadenas moleculares.

5. MÉTODOS EXPERIMENTALES

5.1. REACTIVOS Y PROCESOS DE PREPARACIÓN DE LA MEA

Buscando desarrollar SPEs para la elaboración de celdas de combustible de bajas temperatura de operación, se han sintetizado y caracterizado una gran variedad de compuestos poliméricos basados en procesos de mezclado, cruzamiento de enlaces y compositos cerámicos⁵⁷.

Independientemente del tipo de insumos que se empleen para constituir la matriz polimérica final, se busca un material con una buena estabilidad de formación de película, así como una alta estabilidad térmica y química. Donde las membranas comúnmente empleadas para este tipo de funciones son del tipo “perfluoradas”, donde el NafiónTM es un muy buen representante. En ese tipo de membrana la función iónica es unida mediante enlaces covalentes a la cadena polimérica, y el compuesto utilizado con mayor frecuencia para la conducción es el grupo ácido sulfónico (-SO₃H).

A diferencia de las membranas perfluoradas, existen algunas membranas poliméricas que no son intrínsecamente conductoras; pero que incrementan su conducción iónica a partir de la adhesión de algún componente especial, el cual ocasionan algunos defectos o vacancias dentro de la matriz polimérica, generando así un volumen libre por el que pueden transitar las moléculas cargadas (iones). Por ejemplo, éste es el caso del Alcohol Polivinílico (PVA), el cual es un económico polímero que contiene una alta densidad de grupos funcionales -OH, los cuales se activan a la exposición de condiciones ácidas⁵⁸; proceso conocido como cruzamiento de enlaces (en inglés *cross-linking*), haciendo que este material sea un potencial candidato para la elaboración de SPEs con aplicación en celdas de combustible.

En éste capítulo se detallan los procesos de síntesis del composito PVA/TiO₂:10%, el proceso de reticulación con Glutaraldehído y el proceso de ionización con KOH. Cabe mencionar que tales procesos fueron llevados a cabo, buscando generar membranas poliméricas con aplicación en celdas de combustible tipo PEM.

⁵⁷ SAVADOGO, O. Emerging membranes for electrochemical systems: Part II. High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications. *Journal of Power Sources*, Volume 127, Issues 1-2, 10 March 2004, p. 135-161.

⁵⁸ HASSAN, C.M. and PEPPAS, N.A. *Advances in Polymer Science*. Springer-Verlag, Volume 153, Berlin (Heidenberg) 2000.

5.1.1. Procesos de producción del electrolito polimérico

5.1.1.1. Síntesis del compuesto PVA/TiO₂:10%. La base polimérica PVA (Aldrich) y el compuesto dopante TiO₂ a escala nano (7 nm, 338 m² g⁻¹, Acros), fueron empleados sin fomentar ninguna purificación adicional. El grado de polimerización⁵⁹ del PVA está en entre 13.000 y 23.000; mientras que el valor de saponificación es del 98%. Las membranas poliméricas del compuesto PVA/TiO₂ fueron preparadas en forma de solución mediante el método de evaporación lenta del solvente, el cual ha sido reportado en detalle [1-6], para una razón del 10 wt% de TiO₂ en relación a la matriz polimérica.

En cada una de las membranas elaboradas, los compuestos fueron mezclados en agua destilada (20ml aproximadamente) mediante una continua agitación a una temperatura promedio de 85°C durante dos horas, tiempo en el que la muestra presenta una apariencia viscosa y homogénea (ver figura 21). La adición secuencial de los polvos se controló adecuadamente.

Figura 21. Proceso de mezclado de PVA y TiO₂.



La solución mezclada resultante fue vertida dentro de una cubeta de vidrio rectangular de dimensiones interiores 10x5cm, obteniendo así membranas entre 0,1 y 0,2 mm de espesor con un área de 50cm² (ver figura 22). Los recipientes con las membranas poliméricas fueron ubicados en una campana desecadora y el exceso de agua fue evaporada lentamente a temperatura ambiente (25°C) con

⁵⁹ IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compilado por A. D. McNaught y A. Wilkinson. Editorial Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Versión en línea disponible en <http://goldbook.iupac.org> (2006).

una humedad relativa del 65% (ver figura 23). Las membranas requieren aproximadamente de dos semanas y media para secarse.

Figura 22. Cubetas de vidrio para la preparación de membranas.

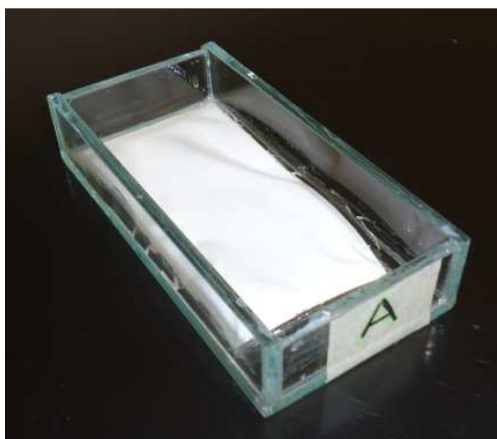


Figura 23. Campana desecadora.



Después de múltiples ensayos se determinó que la cantidad adecuada que se debe preparar de las membranas poliméricas para obtener el espesor esperado (menor a 1mm) es de dos gramos. Sin embargo, fue necesario calcular las cantidades específicas de PVA y TiO_2 necesarias para mantener un porcentaje del 10% del cerámico en la matriz polimérica.

Para determinar tales cantidades, se tomó como referencia el peso molar de cada uno de los reactivos: para el PVA se promediaron los límites del rango especificado por el proveedor, obteniendo así una razón de 18.000g/mol . Igualmente, el cerámico presenta un peso molar de $79,88\text{g/mol}$. La ecuación química balanceada y normalizada queda de la siguiente forma:

$$18.000 \frac{g}{mol} PVA + 79,88 \frac{g}{mol} TiO_2 \rightarrow 18.079,88g \text{ de membrana} \quad (5.1)$$

$$\frac{18.000 \frac{g}{mol} PVA}{18.079,88g} + \frac{79,88 \frac{g}{mol} TiO_2}{18.079,88g} \rightarrow \frac{18.079,88g}{18.079,88g} \quad (5.2)$$

$$0,9955gPVA + 0,0044gTiO_2 \rightarrow 1g \text{ de membrana} \quad (5.3)$$

Ahora bien, se definió la variable x como el factor que transformará la cantidad de TiO_2 , de tal forma que existirá una razón de 10%. Donde el valor se determina de la siguiente forma:

$$x = 10\% \left(PVA / TiO_2 \right) = 10\% \left(0,9955 / 0,0044 \right) = 22,5338 \quad (5.4)$$

En función de la variable x , la ecuación estequiométrica de la reacción es:

$$PVA + x TiO_2 = Masa \text{ del SPE} \quad (5.5)$$

Según lo anterior, y haciendo alusión a los pesos moleculares de los reactivos, se establece de nuevo la ecuación estequiométrica normalizada que contempla el valor de la variable x :

$$18.000gPVA + 79,88 x gTiO_2 \rightarrow Y g \text{ de membrana} \quad (5.6)$$

$$18.000gPVA + 1.800 gTiO_2 \rightarrow 19.800 g \text{ de membrana} \quad (5.7)$$

$$\frac{18.000}{19.800} gPVA + \frac{1.800}{19.800} gTiO_2 \rightarrow \frac{19.800}{19.800} g \text{ de membrana} \quad (5.8)$$

$$0,9090gPVA + 0,0909 gTiO_2 \rightarrow 1 g \text{ de membrana} \quad (5.9)$$

Como se requiere que la membrana polimérica tenga dos gramos de masa, cada uno de los coeficientes debe multiplicarse por dos:

$$(0,9090 * 2)gPVA + (0,0909 * 2) gTiO_2 \rightarrow 2 g \text{ de membrana} \quad (5.10)$$

$$1,818gPVA + 0,1818 gTiO_2 \rightarrow 2 g \text{ de membrana} \quad (5.11)$$

En suma, el anterior tratamiento matemático estipula que se necesitan 1,818g de PVA y 0,1818g de TiO_2 para elaborar membranas poliméricas de dos gramos.

5.1.1.2. Reticulación con Glutaraldehído de las membranas. Luego de que las membranas poliméricas se secaron completamente, pasaron por un proceso de reticulación mediante el agente Glutaraldehído (Agenquímicos, 50% de contenido en agua destilada), el cual permite que las nanopartículas del óxido de titanio se adhieran a las cadenas poliméricas del PVA. Básicamente, el proceso de reticulación consiste en la inmersión de las membranas en una disolución de Glutaraldehído (GA), Acetona y Ácido clorhídrico (HCl); los cuales cumplen funciones de agente reticulador, disolvente y catalizador, respectivamente (ver figura 24).

Figura 24. 50ml de disolución para cross-linking.



Para la preparación de la disolución se tomaron todas las medidas de seguridad necesarias, por lo que ésta fue elaborada dentro de una campana de extracción de gases presente en el Laboratorio de Química de la Universidad Autónoma de occidente (ver figura 25). En relación a la disolución, ésta contiene un 7 – 10 wt.% de GA, y el 0.2 – 0.5 vol.% de HCl. Se emplearon diferentes tiempos de exposición de las membranas a la disolución: 6, 18 y 24 horas; buscando conocer el efecto que tiene el tiempo de exhibición a la disolución sobre las propiedades térmicas, de conducción y mecánicas de las membranas.

Las ecuaciones empleadas para calcular las cantidades de reactivos requeridas para 10ml de disolución, aproximadamente son:

- ✓ *HCL* → 5% vol. lo que equivale a 0.5ml
- ✓ *Acetona* → 95% vol. lo que equivale a 9.5ml

Figura 25. Membranas en proceso de reticulación.



Calculando la densidad de cada uno de los compuestos, fue posible pasar de las cantidades volumétricas, a cantidades másicas:

$$\checkmark \text{ densidad (HCl)} = \frac{16,5730\text{g}}{20\text{ml}} = 0,82865 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \quad (5.12)$$

$$\text{HCL} \rightarrow 0,5\text{ml} \left(\frac{0,82865\text{g}}{1\text{ml}} \right) = 0,414325\text{gHCl} \quad (5.13)$$

$$\checkmark \text{ densidad (C}_3\text{H}_6\text{O)} = \frac{12,048\text{g}}{20\text{ml}} = 0,6024 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \quad (5.14)$$

$$\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \rightarrow 9,5\text{ml} \left(\frac{0,6024\text{g}}{1\text{ml}} \right) = 5,7228\text{gHCl} \quad (5.15)$$

Debido a que la mezcla de la Acetona y el Ácido Clorhídrico nos proporciona una disolución con un peso de 6,137126g; si se quiere un porcentaje en peso del 10%wt de GA, el peso de la disolución hasta ahora equivaldría al 90%. Para calcular la cantidad de GA a adicionar a la mezcla usamos una regla de 3 simple:

$$\text{Cantidad de GA} = \frac{(6,137126\text{g} \times (10\%))}{90\%} \quad (5.16)$$

$$\text{Cantidad de GA} = 0,6819\text{g} \text{ (0,7508 ml)} \quad (5.17)$$

El cuadro a continuación presenta los cálculos definitivos de las cantidades requeridas para elaborar la disolución del proceso reticulador (ver cuadro 6). En el cuadro se aprecia cómo se cumplen los porcentajes de peso y volumen de los reactivos.

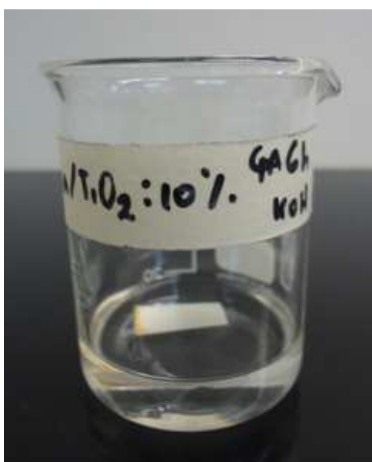
Cuadro 6. Cantidades de los reactivos empleados en la reticulación.

Compuesto	Volumen (ml)	vol. %	wt. %
GA	0,75	6,98%	7,39%
HCl	0,5	4,65%	8,97%
C ₃ H ₆ O	9,5	88,37%	83,64%
Total	10,75	100%	100%

5.1.1.3. Dopaje con KOH de las membranas. Tanto las membranas poliméricas de PVA/TiO₂:10% en estado puro, como las membranas que pasaron por el proceso de reticulación con GA, fueron sumergidas en una disolución acuosa de Hidróxido de potasio KOH (PANREAC, 85%.Kg⁻¹ de contenido en agua destilada) para un porcentaje en peso del 32%, buscando así aprovechar las capacidades del polímero para interactuar fuertemente con el grupo hidroxilo (OH⁻) del KOH, permitiendo así que los iones cargados puedan transitar por las vacancias de la matriz.

El proceso de dopaje con KOH consiste en sumergir las membranas en este compuesto durante un tiempo de 24 horas a temperatura ambiente (ver figura 26). Cuando el proceso haya concluido, las membranas son retiradas de la solución y se dejan secar dentro de una campana desecadora por un tiempo no menor de 24 horas (ver figura 27).

Figura 26. Membrana polimérica sumergida en disolución de KOH.

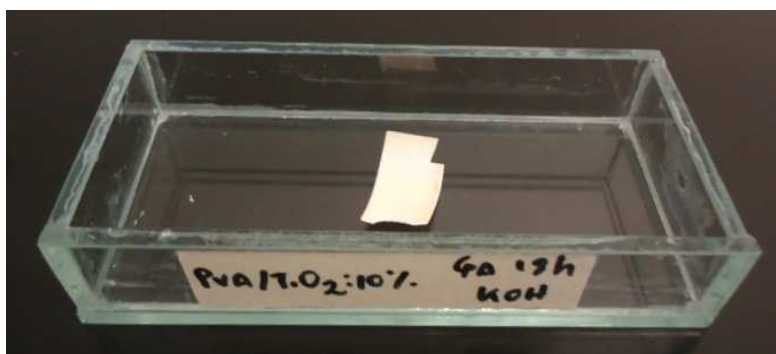


Se observa que al retirar las membranas de la disolución pierden parcialmente su rigidez y toman una apariencia muy plástica y flexible, generalmente se presentan doblamientos y curvaturas debido a la absorción del fluido por parte de las membranas (ver figura 28). Posterior a la etapa de secado, las membranas retoman su contextura original.

Figura 27. Secado de las membranas posterior a la ionización.



Figura 28. Textura de las membranas posterior a la ionización.



5.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS

En esta etapa se presentan los métodos experimentales empleados en la caracterización de las membranas poliméricas elaboradas. Inicialmente se encuentran las dos técnicas usadas para el Análisis Térmico, posteriormente se presenta la técnica aplicada para el análisis de conductividad iónica de los electrolitos, denominada espectroscopía de impedancias.

5.2.1. Análisis Térmico. La definición generalmente aceptada del Análisis Térmico abarca al grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de un sistema (sustancia o un material) en función de la temperatura, mientras se le somete a un programa de calentamiento controlado. Se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura⁶⁰.

Los efectos del calor sobre los materiales pueden ser varios y producir cambios en muchas de sus propiedades. En el análisis térmico, los cambios de peso configuran la base de la Termogravimetría (TG), mientras que la medida de los cambios de energía constituye la base del análisis térmico diferencial (ATD) y de la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Así por ejemplo, la Termogravimetría nos dice cuándo una muestra pierde o gana peso y cuánto, mientras que el ATD y el DSC nos dice si una reacción o cambio físico es endotérmico o exotérmico, y a menudo es capaz de medir la variación de calor.

Estas técnicas se pueden aplicar al estudio de casi cualquier sustancia; sin embargo, existen otras series de propiedades que también pueden ser medidas; aunque las técnicas a las que dan lugar sean de aplicación más limitada. Por ejemplo, el análisis termo-mecánico (TMA), mide los cambios en las dimensiones de un material en función de la temperatura. La termo-optometría estudia la variación de alguna propiedad óptica de una muestra durante el tratamiento térmico. Cuando la conductividad eléctrica se estudia en función de la temperatura, la técnica se denomina análisis electro-térmico y se utiliza ampliamente en el estudio de semiconductores y polímeros. La variación de las propiedades magnéticas de un material con la temperatura, se puede estudiar por medio de la termo-magnetometría.

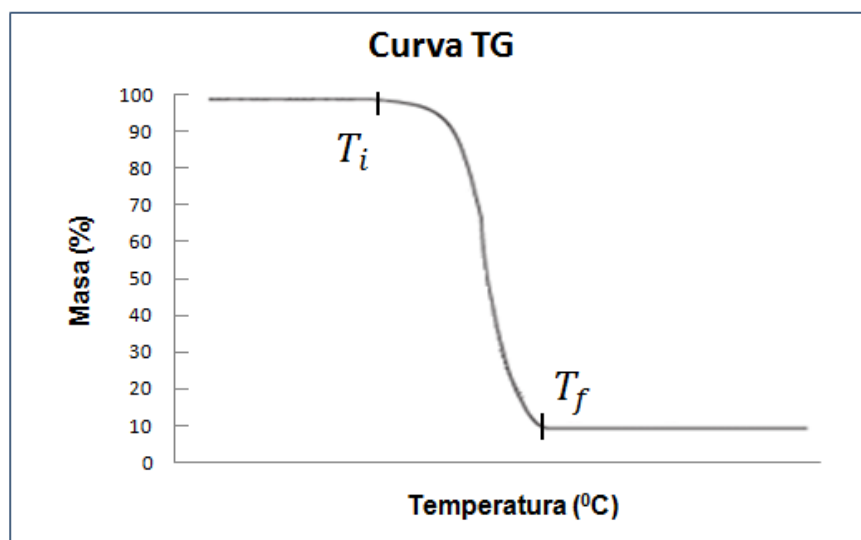
Las técnicas utilizadas en este proyecto para el Análisis térmico de los composites elaborados son la Termogravimetría y la Calorimetría de Barrido Diferencial.

5.2.1.1. Termogravimetría (TG). La Termogravimetría (TG) es una técnica que permite examinar los cambios de masa de una muestra en función de su temperatura. Aunque no todos los eventos térmicos significan cambios de masa; como por ejemplo, la fundición, la cristalización o la transición vítrea; existe un gran número de estados que sufren los compuestos asociados directamente a estos cambios; como por ejemplo: desorción, absorción, sublimación, vaporización, oxidación, reducción, y descomposición. La Termogravimetría es usada para caracterizar la descomposición y la estabilidad térmica de los

⁶⁰ MENCZEL, Joseph D. and PRIME, R. Bruce. Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications. Editorial Wiley (2009), p. 1.

materiales bajo una variedad de factores, además de examinar la cinética de los procesos físico-químicos que ocurren en estos⁶¹.

Figura 29. Esquema de una curva TG.



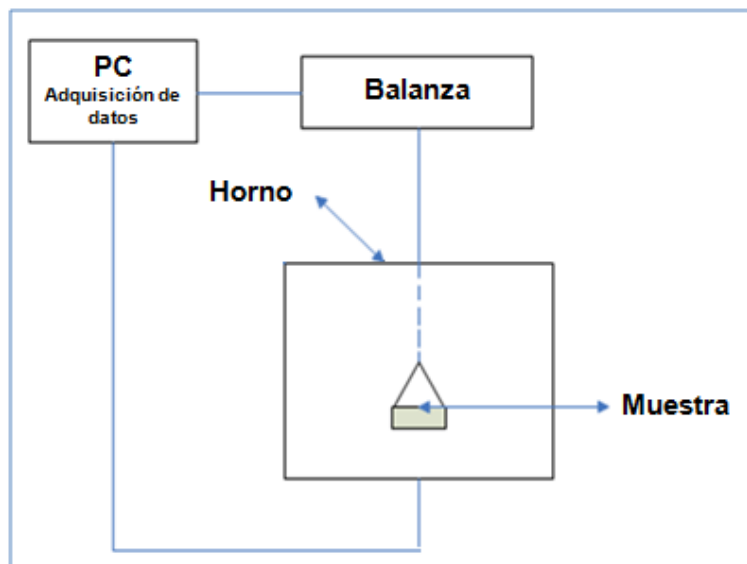
Fuente: HATAKEYAMA, T and QUINN, F. X. Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science. National Institute of Materials and Chemical Research, Ibaraki, Japan (1995), p. 39.

Las gráficas obtenidas en el desarrollo de la técnica TG, denominadas curvas termogravimétricas son representadas frecuentemente como el cambio de masa (Δm) expresado porcentualmente sobre el eje vertical en función de la temperatura (T) o el tiempo (t) que se presentan en el eje horizontal (ver figura 29). Las reacciones son caracterizadas por dos temperaturas: T_i y T_f , las cuales son llamadas temperatura de descomposición procedimental inicial y final, respectivamente. La temperatura inicial T_i representa la menor temperatura a la cual inicia el proceso de cambio de masa de la muestra. Similarmente, la temperatura final T_f representa la menor temperatura en la cual el proceso de cambio de masa ha terminado completamente, por lo que la gráfica se estabiliza.

El instrumento comúnmente usado en la TG se denomina termo-balanza, formado básicamente de una balanza de precisión, un horno controlado, un programador de temperatura y un registrador de datos (ver figura 30). Existe también un porta-muestras que se encuentra dentro del horno, suspendido directamente de la balanza.

⁶¹ HATAKEYAMA, T and QUINN, F. X. Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science. National Institute of Materials and Chemical Research, Ibaraki, Japan (1995), p. 38.

Figura 30. Esquema de una Termo-balanza.



Fuente: HATAKEYAMA, T and QUINN, F. X. Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science. National Institute of Materials and Chemical Research, Ibaraki, Japan (1995), p. 40.

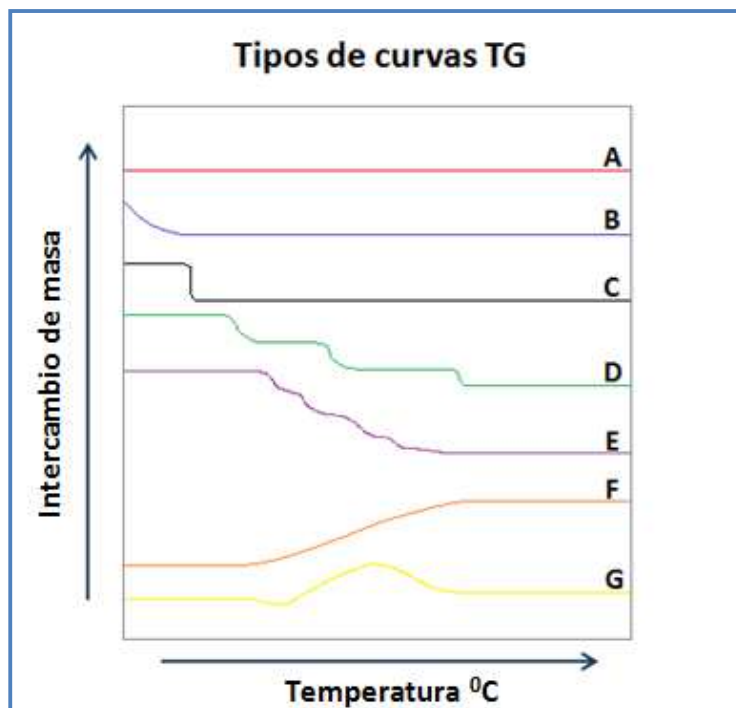
En general, la preparación de una muestra para realizar análisis termogravimétrico no representa dificultades. Básicamente se adiciona una cantidad relativamente pequeña de muestra (entre 5 y 20 mg) sobre una cápsula de platino o de aluminio y ésta se suspende de un alambre en forma de gancho, quedando así en el interior del horno, el cual a su vez está aislado del exterior mediante un tubo de vidrio. La selección de la capsula se lleva a cabo teniendo en consideración que las temperaturas seleccionadas para el muestreo no ocasionen cambios en el recipiente, puesto que esto podría alterar las medidas.

Posterior a la etapa experimental, es necesario realizar un análisis detallado de los gráficos termogravimétricos obtenidos. En esta medida, existen tres aspectos importantes a considerar: la forma o estructura de las gráficas, las tasas de variación masa y la derivada de las curvas TG.

En la literatura existe una **clasificación de las curvas termogravimétricas** según su forma⁶². Esta clasificación es una herramienta que permite interpretar con facilidad los resultados obtenidos de la técnica TG, donde se dividen las curvas en siete categorías (ver figura 31).

⁶² DUVAL, C. Inorganic Thermogravimetric Analysis. Elsevier, Amsterdam, 1963.

Figura 31. Clasificación de las curvas TG.

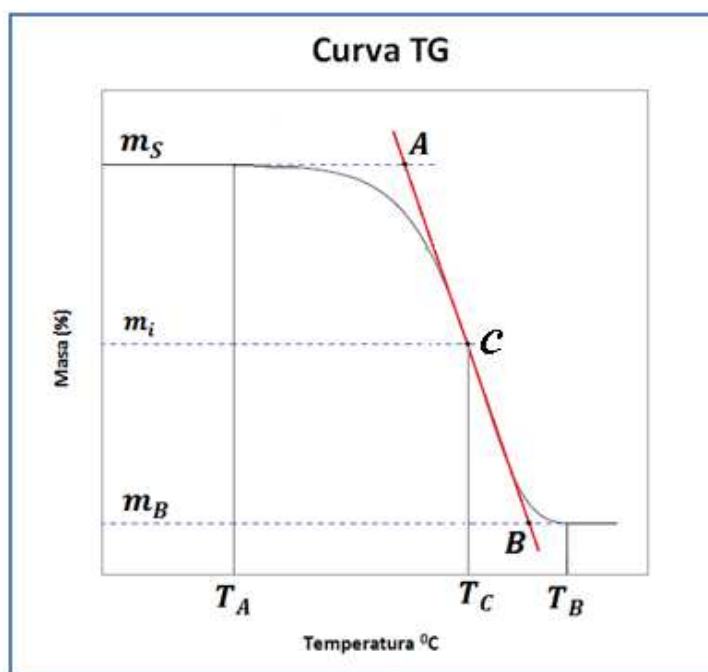


Fuente: DUVAL, C. Inorganic Thermogravimetric Analysis. Elsevier, Amsterdam, 1963.

- ✓ Las curvas tipo A no presentan cambios de masa dentro del rango de temperaturas en las que se realiza el barrido. Esto solo significa que las temperatura inicial de descomposición y final están por fuera del intervalo; es decir, que la muestra es estable térmicamente dentro de este intervalo.
- ✓ Las curvas tipo B se caracterizan por describir una gran pérdida inicial de masa seguida de una estabilización de la gráfica. La evaporación de los componentes volátiles usados en el proceso de polimerización y los procesos de secado y de desorción dan lugar a este tipo de comportamientos. Si se realiza un segundo barrido de la muestra debe presentarse una curva tipo A.
- ✓ La tercera categoría, tipo C, presenta una única reacción de descomposición donde las temperaturas de descomposición procedimentales (T_i y T_f) se emplean para caracterizar la curva.
- ✓ Las curvas tipo D presentan múltiples estados de degradación, donde cada estado es claramente definido por las temperaturas respectivas.
- ✓ Las curvas tipo E, son similares a la categoría tipo D, con la diferencia de que no se observan estados de degradación múltiples e independientes; sino que, se identifica un proceso extenso de degradación a lo largo del barrido experimental. En este caso se debe emplear una técnica complementaria, como por ejemplo Calorimetría de Barrido Diferencial, buscando profundizar en el comportamiento de la muestra en función de la temperatura.

- ✓ Cuando la muestra se expone a la atmósfera exterior puede presentarse una ganancia de masa, tal y como se observa en la curva de la categoría F. Las reacciones de oxidación superficial pertenecen a esta categoría.
- ✓ La curva tipo G, donde se observa ganancia y pérdida de masa, es poco frecuente. Sin embargo, puede presentarse en procesos de oxidación superficial seguido por la descomposición de los productos reactantes.

Figura 32. Representación gráfica de la tasa de variación de masa.



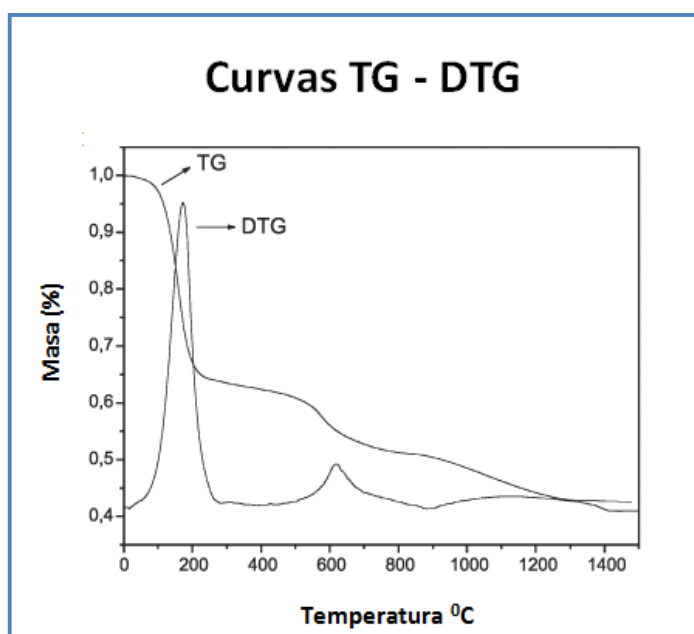
Fuente: HATAKEYAMA, T and QUINN, F. X. Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science. National Institute of Materials and Chemical Research, Ibaraki, Japan (1995), p. 60.

En relación a las **tasas de variación de masa**, la Organización Internacional de Normalización (ISO, por sus siglas en ingles) recomienda la siguiente nomenclatura y procedimientos a la hora de determinar las temperaturas y valores de masa representativos de una curva TG: (i) definir un punto inicial **A** en el lugar donde se interceptan la línea de masa inicial y la línea del máximo gradiente tangente a la curva TG; (ii) definir un punto final **B** en el lugar donde se interceptan el mínimo gradiente tangente a la curva TG, posterior a la conclusión de la etapa de pérdida de masa, y la línea de masa final; y (iii) definir el punto **C** en el lugar donde se interceptan la curva TG con una línea recta m_i que parte desde el eje de las abscisas y se establece como punto medio entre los puntos **A** y **B**. Las masas m_s y m_B , y las temperaturas T_A , T_B y T_C , asociados a los puntos **A**, **B** y **C** se grafican tal y como lo muestra la figura 32. La tasa de variación de masa M_L se calcula según la ecuación 5.18:

$$M_L = \left[\frac{(m_S - m_B)}{m_S} \right] \times 100 \quad (5.18)$$

En algunas ocasiones, la superposición de rectas sobre las curvas TG para determinar las tasas de variación de masas puede ser una tarea un poco dispendiosa. Aunque la resolución y la precisión de la gráfica pueden mejorarse variando la tasa de calentamiento o controlando la atmósfera a la que se expone la muestra. Sin embargo, una fácil y rápida forma de obtener las tasas de variación de masa de la muestra pueden obtenerse graficando la derivada de la curva TG. En la derivada de la curva termo-gravimétrica (DTG) los cambios de masa respecto a la temperatura (dm/dT) son graficados en función del tiempo o de la temperatura misma (ver figura 33). Un punto de inflexión en una etapa de variación de masa se convierte en un mínimo en la curva de la derivada, puesto que dm/dT se hace cero. Un pico de la DTG ocurre cuando la tasa de variación de masa es máxima.

Figura 33. Curvas TG y DTG.



Fuente: HATAKEYAMA, T and QUINN, F. X. Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science. National Institute of Materials and Chemical Research, Ibaraki, Japan (1995), p. 62.

Los estudios de estabilidad térmica fueron desarrollados usando un termogravímetro TA Instruments TGA 2025 (ver figura 34), en el cual se ubicaron las muestras de las membranas poliméricas (3 - 7 mg) en capsulas de aluminio (ver figura 35). Las muestras fueron sometidas a una tasa de incremento de

temperatura controlada de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para un rango de 25 a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, donde se empleó nitrógeno como gas de purga.

Figura 34. Termogravímetro TA Instruments TGA 2025.

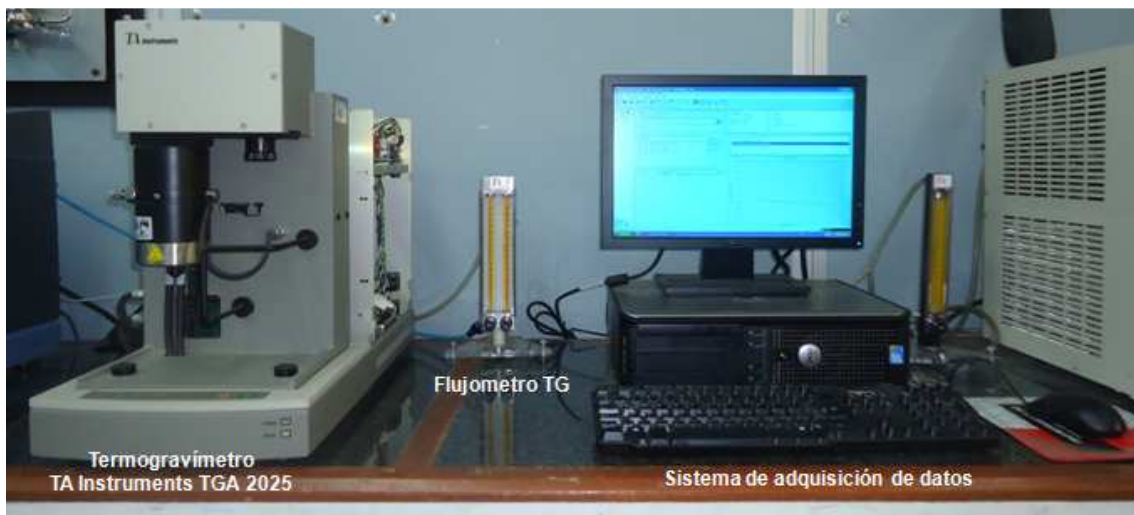
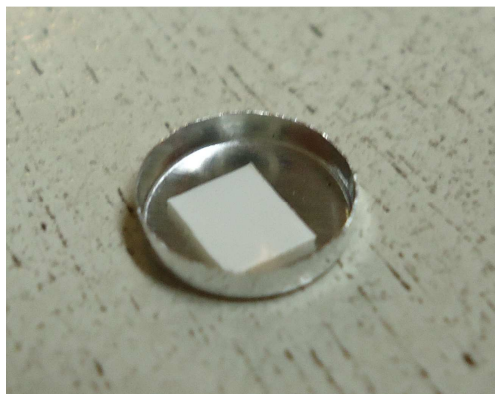


Figura 35. Muestra empleada en estudios TG.



5.2.1.2. Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC). La Calorimetría de barrido diferencial (por sus siglas en inglés Differential Scanning Calorimetry o DSC) es una técnica de análisis térmico en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura⁶³. La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura a través de todo el experimento, donde probablemente el programa de temperatura para un análisis DSC es diseñado de tal modo que la temperatura del

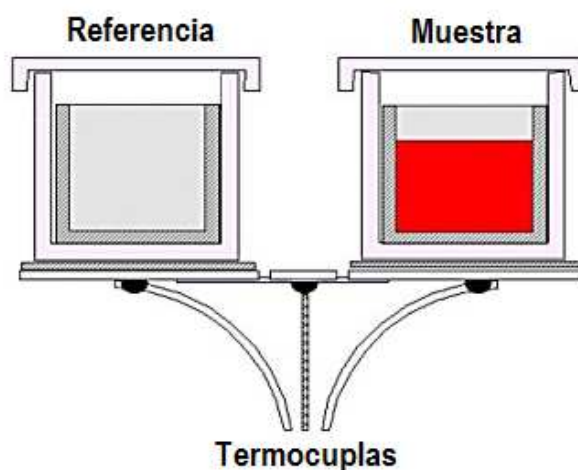
⁶³ HATAKEYAMA, Op. cit., p 5.

portador de muestra aumenta linealmente como función del tiempo. La muestra de referencia debe tener una capacidad calorífica bien definida en el intervalo de temperaturas en que vaya a tener lugar el barrido.

El principio básico subyacente a esta técnica es que cuando la muestra experimenta una transformación física, tal como una **transición de fase**, se necesitará que fluya más o menos calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. Entendiendo por transición de fase⁶⁴ al cambio de estado de un sistema como resultado de un cambio en sus condiciones externas, tales como: temperatura, presión y campos eléctricos o magnéticos.

El hecho de que fluya más o menos calor a la muestra depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico. Por ejemplo, cuando una muestra sólida se funde a líquida se requerirá que fluya más calor a la muestra para aumentar su temperatura a la misma velocidad que la de referencia. Esto se debe a la absorción de calor de la muestra en tanto ésta experimenta la transición de fase endotérmica desde sólido a líquido. Por el contrario, cuando la muestra experimenta procesos exotérmicos (tales como una cristalización) se requiere menos calor para alcanzar la temperatura de la muestra. Determinando la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia, los calorímetros DSC son capaces de medir la cantidad de calor absorbido o eliminado durante tales transiciones.

Figura 36. Esquema básico de un sistema DSC.



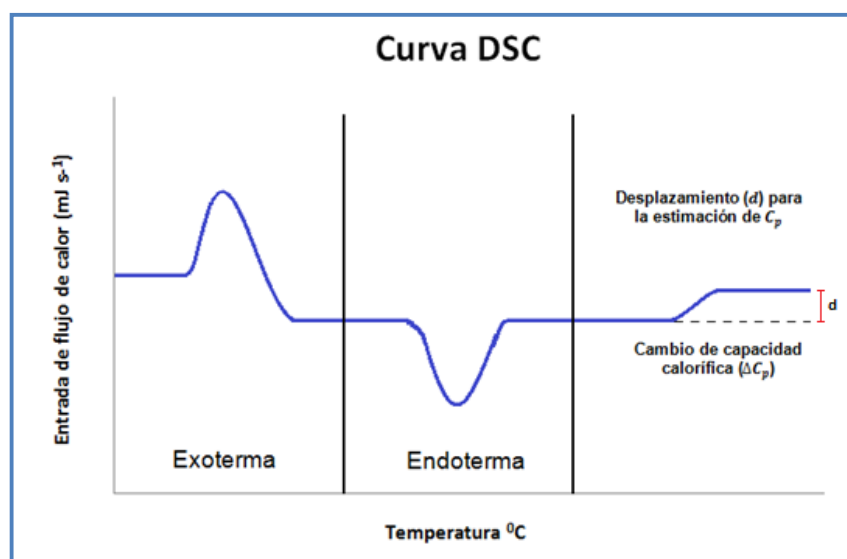
Fuente: DODD, J. W. and TONGE K. H. Thermal Methods, John Wiley and Sons, London, 1987, p. 17.

⁶⁴ GUITTERMAN, Moshe and HALPERN, Vivian. Phase Transitions: A brief account with modern applications. Editorial World Scientific, 2004. Bar-Ilan University, Israel; p. 1.

El dispositivo empleado para realizar un estudio DSC se denomina calorímetro de barrido diferencial, el cual se compone de dos porta-muestras; uno para la muestra y otro para la referencia. En la DSC ambos porta-muestra tienen su propio calentador independiente, y así mismo, su propio sensor de temperatura (ver figura 36). De esta manera, en el DSC tanto la muestra como la referencia son mantenidas a idéntica temperatura controlando eléctricamente la velocidad con que se les transfiere calor. En esta técnica, la muestra no requiere una preparación especial, basta con ubicar unos cuantos mg de esta en el porta-muestras (no más de 30mg), la referencia se escoge de tal forma que no sufra ninguna transición en el rango de temperatura de trabajo.

El resultado de utilizar un calorímetro de barrido diferencial es una curva de flujo calorífico versus temperatura o el tiempo, ubicados en los ejes de las ordenadas y las abscisas, respectivamente (ver figura 37). Existen dos convenciones diferentes al representar los efectos térmicos en las curvas: las reacciones exotérmicas que exhibe la muestra pueden ser mostradas como picos positivos o negativos dependiendo del tipo de tecnología o de instrumentación utilizadas en la realización del experimento.

Figura 37. Representación idealizada de los procesos comunes en DSC.



Fuente: DODD, J. W. and TONGE K. H. Thermal Methods, John Wiley and Sons, London, 1987, p. 19.

Los efectos sobre o bajo una curva DSC pueden ser utilizados para calcular entalpías de transiciones. Este cálculo se realiza integrando el pico correspondiente a una transición dada. Así, la entalpía de la transición es expresada por la ecuación 5.19, donde ΔH es la entalpía de la transición, K es la constante calorimétrica y A es el área bajo la curva.

$$\Delta H = KA \quad (5.19)$$

La constante calorimétrica variará de un instrumento a otro, y puede ser determinada analizando una muestra con entalpías de transición conocidas⁶⁵. Es importante tener en cuenta que la constante K es un factor de conversión eléctrico y no térmico, por lo que no depende de las características de la muestra.

Tal y como se observa en la gráfica anterior, se grafica en el eje de la ordenada la entrada de un diferencial de calor a la muestra, expresada en términos de velocidad de calentamiento (dH/dt) en mJ/s o $mcal/s$, versus la temperatura o el tiempo ubicadas en el eje de la abscisa. La figura también muestra una representación idealizada de los tres procesos más importantes que se pueden presentar en un estudio DSC. Normalmente, se grafican los exotermas hacia arriba y los endotermas hacia abajo.

Cuando el cambio en la entalpía para la reacción es mayor a cero ($\Delta H > 0$), el calentador de la muestra se activa y la señal correspondiente se obtiene dando lugar a un cambio endotérmico. Para un cambio exotérmico con entalpía de reacción menor que cero ($\Delta H < 0$), el calentador de la referencia se activa para equilibrar las temperaturas de la muestra y la referencia, buscando así una diferencia de temperaturas de cero ($\Delta T = 0$).

Las áreas de los picos en DSC son proporcionales a los efectos térmicos experimentados por la muestra cuando ésta se somete a un programa de temperatura controlado. Esta relación se expresa matemáticamente a partir de la ecuación 5.20; donde ΔH es la entalpía de la muestra, K es la constante que depende del instrumento de medición, y m es la masa de la muestra.

$$\text{Área del pico (A)} = \pm \Delta H \cdot m \cdot K \quad (5.20)$$

A partir de la ecuación anterior se pueden calcular los cambios de entalpía para la reacción directamente a partir del área del pico de la curva, siempre que se cuente con la constante de calibración del equipo K .

Cuando un programa se somete a un programa de calentamiento en DSC, la velocidad de flujo calórico hacia la muestra es proporcional a su capacidad calorífica C_p . En la práctica, cualquier proceso físico o químico involucra un cambio en el valor de C_p de la muestra. Especialmente, tales cambios pueden ser detectados en la técnica DSC como un cambio en la línea base (ver figura 14, último proceso). El valor de C_p puede ser calculado para una temperatura determinada midiendo el desplazamiento d de la curva y usando las siguientes expresiones:

⁶⁵ PUNGOR, Erno. A Practical Guide to Instrumental Analysis. Boca Raton, Florida. 1995, p. 183.

$$C_p = d / \text{velocidad de calentamiento} / m \quad (5.21)$$

$$C_p = \left(\frac{dH}{dt} \right) / \left(\frac{dT}{dt} \right) \times \frac{1}{m} \quad (5.22)$$

Lo que se traduce en el factor entre el cambio de la entalpía y el cambio de la temperatura, multiplicados por el inverso de la masa de las muestra.

En la práctica, se mide la elevación en la línea base con respecto a la línea base obtenida para el porta-muestra vacío. Más aún, con el ánimo de reducir el error experimental, usualmente se repite el procedimiento con una muestra estándar de capacidad calorífica conocida.

Una técnica alternativa a la DSC es el Análisis Térmico Diferencial (DTA). En esta técnica la magnitud constante no es la temperatura sino el flujo calorífico que existe entre la muestra y la referencia. Cuando éstas son calentadas de modo idéntico, los cambios de fase y otros procesos térmicos producen una diferencia de temperatura entre muestra y referencia. Ambas DSC y DTA proporcionan información similar; no obstante, la DSC es más utilizada que la DTA⁶⁶, debido a que el valor de la constante K es independiente de la temperatura.

Este análisis térmico fue desarrollado mediante un Calorímetro Diferencial de Barrido TA Instruments DSC 2920 (ver figura 38), que consta de dos partes: El módulo 2920, el cual contiene el sistema electrónico, y una celda que consta de sus propias termo-cuplas para el monitoreo del flujo de calor diferencial y la temperatura.

Figura 38. Calorímetro Diferencial de Barrido TA Instruments DSC 2920.



⁶⁶ DEAN, John A. The Analytical Chemistry Handbook. New York. McGraw Hill, Inc. 1995, p. 15.2.

Se emplearon muestras entre 3 - 7 mg y capsulas de aluminio (ver figura 39). Las muestras fueron sometidas a una tasa de incremento de temperatura controlada de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para un rango de 25 a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, donde se empleó nitrógeno como gas de purga.

Figura 39. Muestra empleada en estudios DSC.



5.2.2. Espectroscopía de Impedancias AC. La Espectroscopía de impedancia (IS, por sus siglas en inglés), también conocida como espectroscopía dieléctrica, es una técnica relativamente nueva y poderosa que permite caracterizar ampliamente las propiedades eléctricas de los materiales y sus interfaces con los electrodos de conducción electrónica. Se puede utilizar para investigar la dinámica de la carga estática o móvil en la mayor parte o regiones interfaciales de cualquier tipo de material, ya sea en estado sólido o líquido; como por ejemplo: iónicos, semiconductores, mixtos iónicos – electrónicos, e incluso dieléctricos. La IS también permite caracterizar las propiedades de conducción de los materiales en función de la temperatura, ya sea por encima o por debajo del ambiente.

La IS se basa en la interacción de un campo externo con el momento dipolar eléctrico de la muestra, expresada frecuentemente como permitividad. Igualmente, también permite caracterizar los sistemas electroquímicos, puesto que mide la impedancia de un sistema a través de una gama de frecuencias⁶⁷, y por lo tanto la respuesta de frecuencia del sistema, incluyendo el almacenamiento de energía y disipación de propiedades.

Actualmente ésta técnica está siendo usada ampliamente en una gran variedad de ámbitos científicos, tales como la caracterización de celdas de combustible, el estudio de interacciones bio-moleculares y la evaluación micro-estructural de diversos materiales.

Con la técnica de Espectroscopía de Impedancias es posible analizar propiedades dieléctricas de regiones intra-granulares e inter-faciales de sus materiales, sus interrelaciones y su dependencia con variables controlables como la temperatura, la frecuencia y el voltaje aplicado. Esta técnica está definida por la medición y

⁶⁷ HIPPEL, A. R. Dielectrics and Waves. Editorial John Willey & Sons, New York, 1954.

análisis de la respuesta eléctrica del material bajo estudio sometido a un estímulo eléctrico dependiente del tiempo. El análisis puede ser auxiliado por una o más de las funciones relacionadas con la fenomenología involucrada a saber: impedancia, admitancia, permitividad y el módulo complejo.

En muchos materiales, especialmente aquellos que no son considerados buenos conductores eléctricos, la impedancia varía con la frecuencia del voltaje aplicado, debido a la estructura física del material o a procesos químicos ocurridos en él.

Por su parte, en los electrolitos la conductividad ocurre por la migración de iones, por lo que no es fácil cuantificar la resistencia al flujo iónico en las interfaces electrodo – electrolito: debido a que es mucho más difícil establecer una interfase a baja resistencia para el flujo iónico que para el flujo electrónico. Debido a lo anterior, para la caracterización eléctrica de electrolitos se debe usar la técnica Espectroscopía de Impedancias AC (de corriente alterna), la cual consiste en colocar el electrolito entre un par de electrodos (emparedado), a los que se aplica un potencial sinusoidal, donde se mide la respuesta en la corriente resultante I y el ángulo de desfase entre voltaje aplicado y corriente; la medida se repite para una serie de frecuencias; que en este caso en particular están entre 20Hz y 5MHz.

Como se mencionó anteriormente, la aplicación de una técnica IS permite determinar la impedancia de una muestra para un amplio rango de frecuencias, entendiendo por impedancia la relación entre la tensión y la intensidad de corriente, expresada matemáticamente por la ecuación 5.23, donde $v(w)$ y $I(w)$ son la tensión y la corriente que dependen ambas de la frecuencia w , respectivamente.

$$Z(w) = \frac{v(w)}{I(w)} \quad (5.23)$$

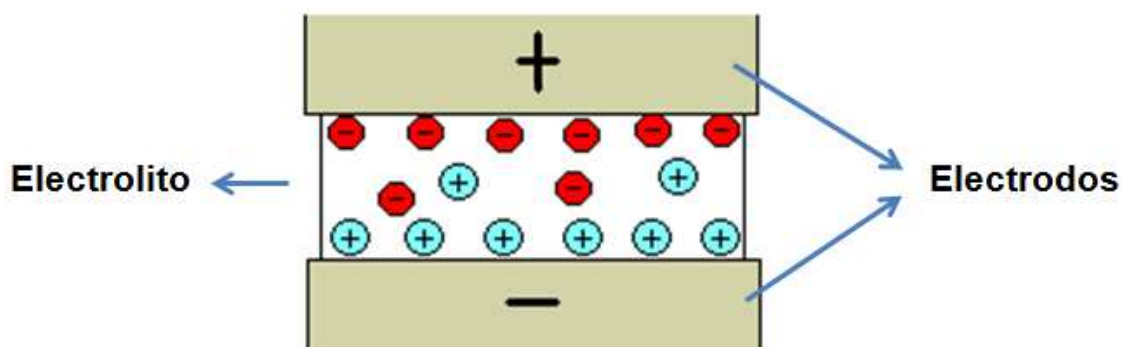
La impedancia también puede definirse en función de una parte real y una parte imaginaria, donde la parte real (Z^I) es llamada la resistencia (R) y su parte imaginaria (Z^{II}) es la reactancia (χ). Esta composición real e imaginaria de la impedancia se expresa matemáticamente por la siguiente ecuación:

$$Z = Z^I + jZ^{II} \quad (5.24)$$

Al aplicar un voltaje AC a los electrodos de una celda entre los cuales se encuentra un electrolito (ver figura 40), estos se cargan de forma alterna positiva y negativa. El campo alterno atraviesa el electrolito causando migración de cargas con una resistencia R_b y un efecto de polarización dieléctrica representado por una capacitancia C_b , debido a la reorientación de los segmentos de las cadenas por el campo alterno aplicado⁶⁸.

⁶⁸ PRINCETON APPLIED RESEARCH, Basic of electrochemical Impedance AC-1 (Manual).

Figura 40. Celda utilizada para medidas de impedancia.



El acumulamiento de iones cerca de la superficie del electrodo, y su consecuente balance de carga por la superficie del electrodo, genera una capacitancia llamada capacitancia de doble capa C_d ⁶⁹, característica de soluciones altamente concentradas como es el caso de los electrolitos poliméricos. La capacitancia de doble capa es grande comparada con la C_b debido a las pequeñas distancias entre las superficies cargadas electrodo/electrolito. En la figura anterior se presenta el circuito equivalente para una celda compuesta por electrodos bloqueantes. Ya que C_d está conectada en serie con un circuito R_b y C_b en paralelo, la ecuación para la impedancia total se obtiene simplemente adicionando la impedancia del capacitor C_d a la combinación $R_b C_b$ en paralelo⁷⁰.

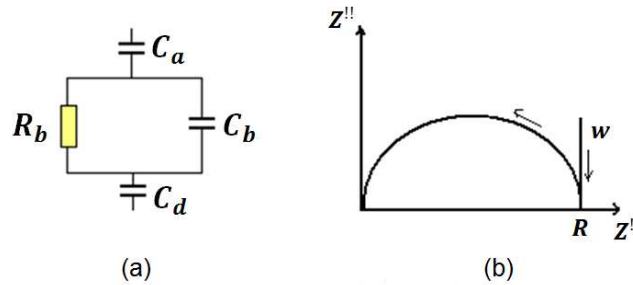
Debido a la dependencia de la impedancia del capacitor con la frecuencia, el circuito equivalente total se reduce a circuitos simples limitados por los rangos de frecuencias. A bajas frecuencias $1/(\omega C_b) \gg R_b$. El circuito se reduce a una combinación en serie R_b y C_d : en este caso la impedancia como función de la frecuencia es una línea vertical desplazada una distancia R_b del origen a lo largo del eje Z' (ver figura 41).

De otro lado, a altas frecuencias cuando $1/(\omega C_b) \approx R_b$ tanto R_b como C_b contribuyen significativamente a la impedancia total, y como la capacitancia C_d es grande comparada con C_b el circuito se reduce a un circuito R_b y C_b en paralelo y su representación en el plano complejo es un semicírculo de radio R_b como el que se muestra en la figura 16.b.

⁶⁹ BARSOUKOV, Evgenij and MACDONALD, J. Ross. Impedance Spectroscopy - Theory, Experiment, and Applications. Editorial John Wiley & Sons. Hoboken, New Jersey (2005), p. 15.

⁷⁰ PRINCETON APPLIED RESEARCH, Op. cit., p. 1.

Figura 41. Circuito y diagrama de impedancias de un sistema ideal.



Nota: La figura presenta el circuito equivalente y el diagrama de impedancias para un sistema ideal con electrodos bloqueantes.

De forma similar, se puede tener una diversidad de circuitos equivalentes, con valores propios de impedancias y su representación en el plano, tal y como se ve en el cuadro 7.

Cuadro 7. Estudios típicos de impedancia.

Circuito	Impedancia	Gráfico Complejo
	$Z = R + 0j$	
	$Z = 0 - \frac{j}{\omega c}$	
	$Z = R - \frac{j}{\omega c}$	
	$Z = \frac{R - j\omega c R^2}{1 + \omega^2 c^2 R^2}$	

Fuente: BARSOUKOV, Evgenij and MACDONALD, J. Ross. Impedance Spectroscopy - Theory, Experiment, and Applications. Editorial John Wiley & Sons. Hoboken, New Jersey (2005), p. 11.

En cuadro anterior se muestra representación en el gráfico complejo para una resistencia pura, una capacitancia pura y combinaciones de capacitor y resistencia en serie y en paralelo.

Los valores de resistencia R se obtienen directamente de la intersección del semicírculo con el eje real y la conductividad σ se calcula mediante la ecuación 5.25, donde l es el espesor de la muestra y A el área de la misma.

$$\sigma = \frac{l}{AR} \quad (5.25)$$

En el punto máximo del semicírculo, la magnitud de la impedancia del resistor y el capacitor es igual a ($|Z| = R/2$), con lo que se tiene:

$$w_{max}RC = 1 \quad (5.26)$$

$$C = L/(w_{max}R) \quad (5.27)$$

Donde w_{max} es la frecuencia máxima correspondiente al punto máximo de impedancia. Una vez determinada la capacitancia se puede determinar la permitividad ϵ_r según la ecuación 5.28, donde ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío.

$$\epsilon_r = \frac{Cl}{A\epsilon_0} \quad (5.28)$$

Para las medidas de conductividad se usaron electrodos de acero en una sonda constituida por un horno de cobre, aislado de los electrodos por un tubo de alúmina y una termocupla tipo J que colocada cerca del electrolito permite registrar la temperatura a la que este se encuentra.

El sistema empleado para este análisis consiste de un impedancímetro de bajas frecuencias marca WAYNE KAERR de serie PRESICION IMPEDANCE ANALIZER 6420. Se utilizó también una fuente de poder Hewlett-Packard de serie 6030A de 1000W, además de un micro-voltímetro que registra valores de voltaje correspondientes a la temperatura censada por una termocupla en la celda o electrodos (ver figura 42).

Las mediciones fueron efectuadas isotérmicamente desde la temperatura ambiente hasta los 130 °C en saltos de 10, para un intervalo de frecuencias desde los 20 Hz hasta los 5 MHz y aplicando un voltaje de 0,05 V a las muestras.

Figura 42. Montaje experimental para estudios de conductividad.



6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. ESTUDIOS DE TERMOGRAVIMETRÍA (TG)

En el estudio de termogravimetría se analiza el efecto que tiene la adhesión de las nano-partículas de TiO_2 en la matriz polimérica de PVA para una concentración del 10% sobre la estabilidad térmica del compuesto. Igualmente, se estudia el efecto de los procesos de reticulación con GA (durante 6, 18 y 24 horas), y de ionización en KOH (para 24 horas) en el rendimiento térmico del compuesto PVA/ TiO_2 :10%. Por otro lado, estos estudios también se emplean como herramienta predictiva sobre la ocurrencia de posibles transiciones de fase de primer orden que pueden experimentar las membranas, las cuales serán confirmadas por la técnica DSC.

Los estudios TG fueron desarrollados usando un termogravímetro TA Instruments TGA 2025, en el cual se ubicaron las muestras de las membranas poliméricas (3 - 7 mg) en capsulas de aluminio. Las muestras fueron sometidas a una tasa de incremento de temperatura controlada de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ para un rango de 25 a $300\text{ }^\circ\text{C}$, empleando nitrógeno como gas de purga.

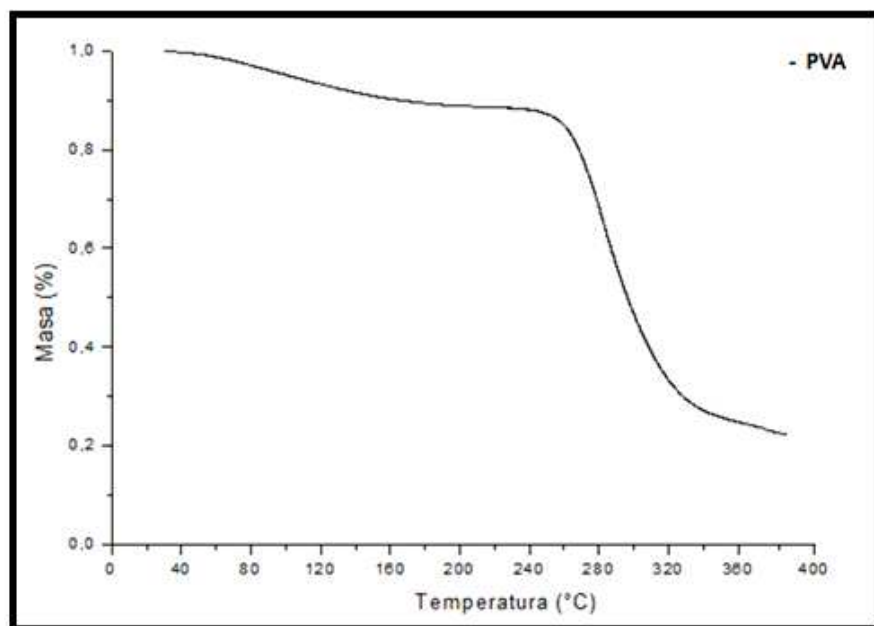
Es importante recordar que la aplicación que tendrán las membranas poliméricas objeto de estudio será como electrolitos poliméricos de estado sólido en celdas de combustible tipo PEM, las cuales se caracterizan por operar a temperaturas cercanas al ambiente (entre 30 y $80\text{ }^\circ\text{C}$)⁷¹. Sin embargo, se ha decidió realizar los estudios térmicos para un rango de temperatura mucho mayor (hasta 300°C), con la finalidad de conocer en un rango más amplio el comportamiento térmico de las muestras analizadas.

6.1.1. Estabilidad térmica del compuesto PVA/ TiO_2 :10%. Un estudio desarrollado por Sánchez en su tesis de doctorado de nombre: "Estudio térmico y eléctrico del sistema polimérico formado con polialcohol de vinilo (PVOH), fosfato di-hidrogenado de litio (LiH_2PO_4), alúmina (Al_2O_3) y agua (H_2O)", expone el comportamiento de una membrana de PVA en estado puro⁷².

⁷¹ O'HAYRE, Ryan *et al.* Fuel Cell fundamentals. Editorial John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey (2006), p. 11.

⁷² ZAPATA SANCHEZ, Víctor Hugo. Estudio térmico y eléctrico del sistema polimérico formado con polialcohol de vinilo (PVOH), fosfato di-hidrogenado de litio (LiH_2PO_4), alúmina (Al_2O_3) y agua (H_2O) [CD-ROM]. Santiago de Cali: Universidad del Valle. Facultad de Ciencias Naturales y Exactas. Departamento de Física, 2008. 1 CD-ROM.

Figura 43. Termograma de una membrana de PVA.

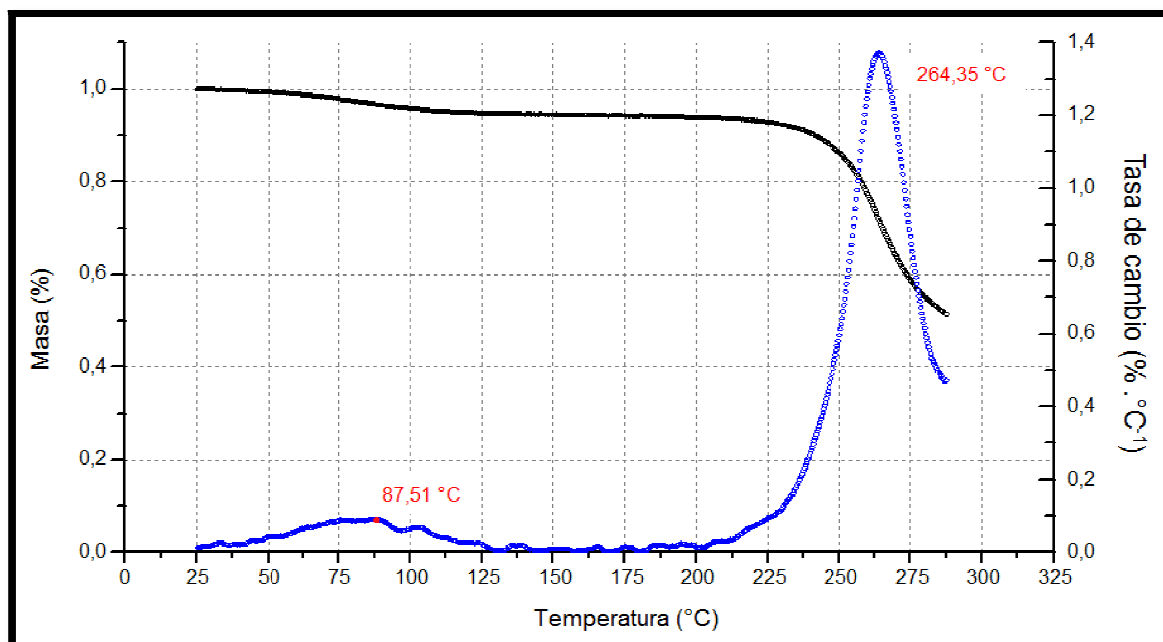


Fuente: ZAPATA SANCHEZ, Víctor Hugo. Estudio térmico y eléctrico del sistema polimérico formado con polialcohol de vinilo (PVOH), fosfato di-hidrogenado de litio (LiH_2PO_4), alúmina (Al_2O_3) y agua (H_2O) [CD-ROM]. Santiago de Cali: Universidad del Valle. Facultad de Ciencias Naturales y Exactas. Departamento de Física, 2008. 1 CD-ROM.

El termograma mostrado presenta la pérdida de peso de una membrana polimérica de PVA en función de la temperatura (ver figura 43). La curva de termogravimetría presenta dos regiones notables de pérdida de masa, las cuales se interpretan de la siguiente forma: La primera pérdida de masa se debe a la salida de agua superficial (entre los 30°C y 100°C) e intermedia (entre los 100°C y 200°C) del polímero y con valor aproximado de pérdida de masa de 12.09%. Por su parte, la segunda pérdida de masa con un valor de 71.94% entre los 200°C y 387°C aproximadamente, se asocia a la liberación de agua estructural que se produce durante la fusión y la cual se encuentra alrededor de los 224°C; igualmente, parte de ésta pérdida de masa se asocia a la descomposición del polímero que está por encima de los 270°C.

Las curvas TG y DTG obtenidas durante este trabajo, muestran la pérdida de peso y la velocidad de pérdida en función de la temperatura para la membrana polimérica PVA/ TiO_2 :10% (ver figura 44). En ésta se presentan dos regiones importantes de pérdida de masa: La primera región que se encuentra entre los 25 y los 130°C con un pico máximo de 87,51°C, la cual puede estar relacionada con la liberación de agua superficial. La segunda región, que se encuentra entre los 225 y los 287,5 °C con un punto máximo en 264,35 °C, atribuida a la liberación de agua estructural debido a la fusión del polímero, y al inicio de la descomposición de las cadenas poliméricas.

Figura 44. Termograma del compuesto PVA/TiO₂:10%.



Al analizar los termogramas de la membrana de PVA pura y del compuesto PVA/TiO₂:10% sin el proceso de reticulación (ver figuras 43 y 44), se aprecia que ambos inician su proceso de degradación cerca de los 250°C. Sin embargo, se observa que a 287,5°C la membrana de PVA presenta una pérdida de masa del 54% aproximadamente, mientras que la membrana con el aditamento cerámico ha perdido tan sólo el 48%. Este hecho significa que la adhesión de las nanopartículas de TiO₂ dentro de la matriz polimérica de PVA incrementa su estabilidad térmica, puesto que éstas actúan como capa plastificante que protegen las cadenas poliméricas.

6.1.2. Estabilidad térmica del compuesto PVA/TiO₂:10% + GA. Las curvas TG y DTG también se obtuvieron para membranas poliméricas PVA/TiO₂:10% expuestas al proceso de reticulación con GA para tiempos de 6, 18 y 24 horas (ver figuras 45, 46 y 47). En éstas se aprecian dos regiones relevantes de pérdida de masa: La primera asociada con la liberación superficial de agua para temperaturas entre los 30 y los 100 °C; y la segunda, a la liberación de agua estructural debida a la fusión de polímero (entre los 100 y los 270 °C). Esta última etapa también se asocia en un pequeño porcentaje al inicio del proceso de degradación de las cadenas poliméricas.

Figura 45. Termograma del compuesto PVA/TiO₂:10% + 6h GA.

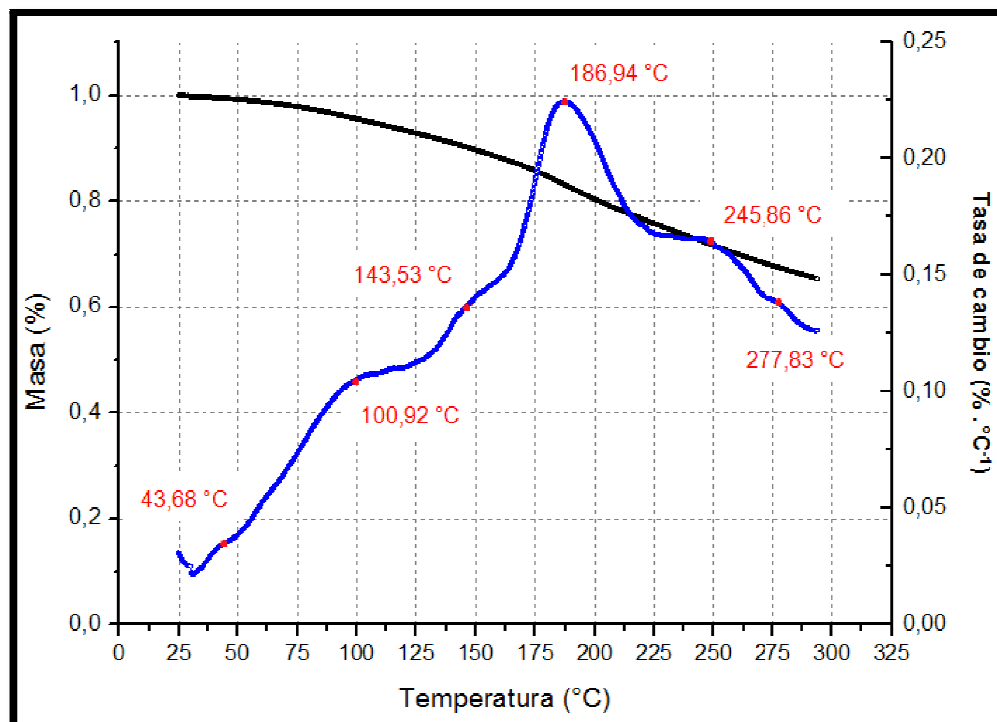


Figura 46. Termograma del compuesto PVA/TiO₂:10% + 18h GA.

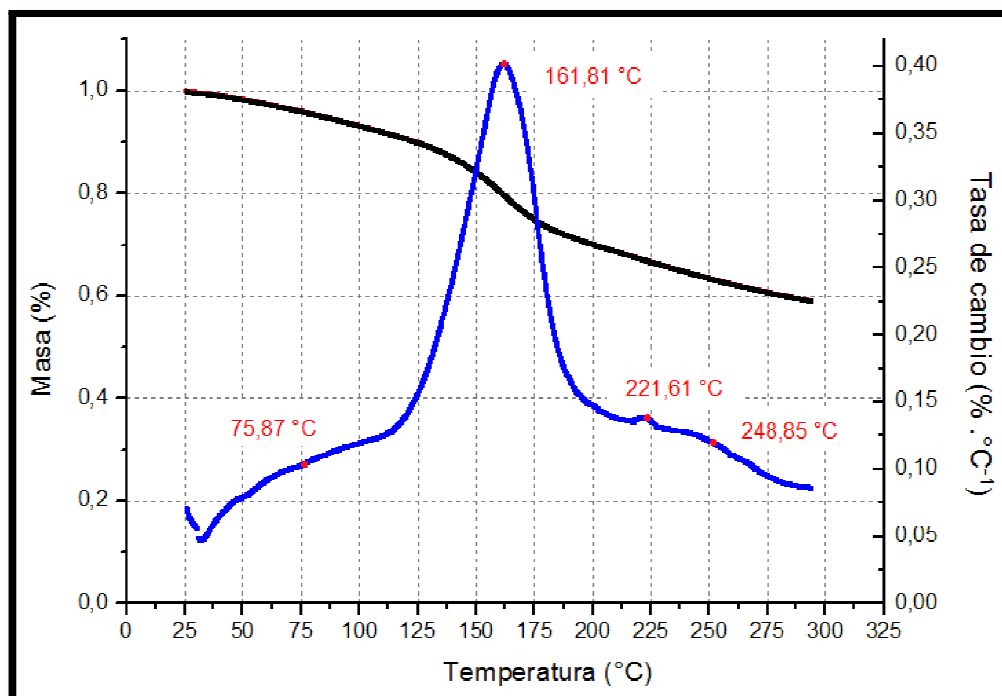
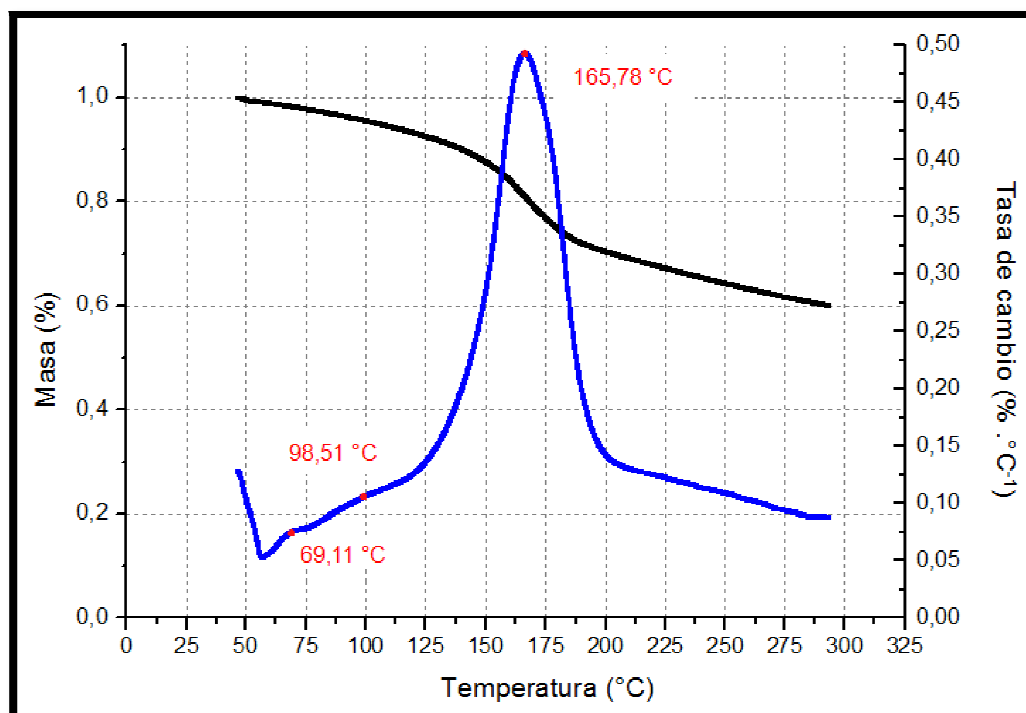


Figura 47. Termograma del compuesto PVA/TiO₂:10% + 24h GA.



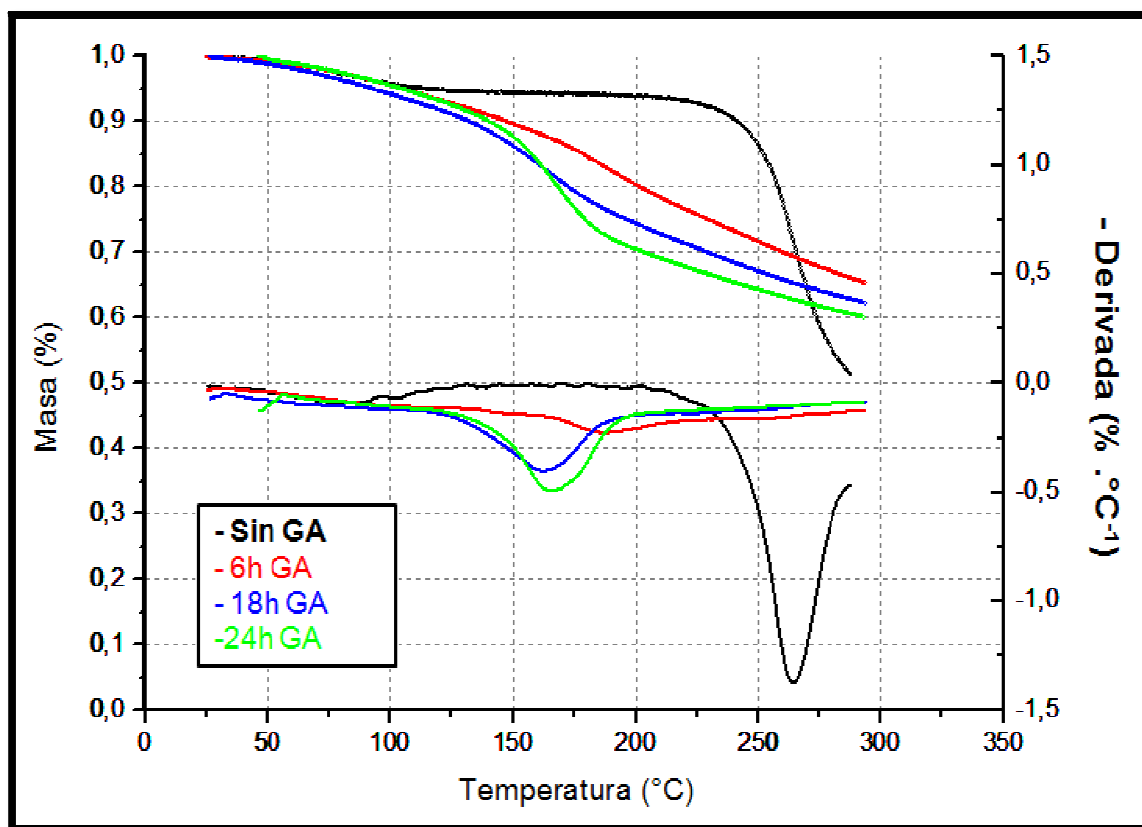
Como se observa en los termogramas de las membranas poliméricas PVA/TiO₂:10% + GA (ver figuras 45, 46 y 47), a medida que se incrementa el tiempo de exposición al agente reticulador GA, el número de temperaturas donde hay posibles transiciones disminuye. Las temperaturas en las que se presentan picos en las curvas DTG para cada una de las membranas reticuladas pueden resumirse (ver cuadro 8) ya que deben ser consideradas en los análisis de los estudios DSC, con el fin de verificar si efectivamente los cambios se deben a alguna transición o cambio en el compuesto; o simplemente a la liberación de agua superficial.

Cuadro 8. Temperaturas para las curvas DTG de las membranas reticuladas.

Composito Polimérico	Temperaturas de posible transición (°C)					
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆
PVA/TiO ₂ :10% - 6h GA	43,68	100,92	143,53	186,94	245,86	277,83
PVA/TiO ₂ :10% - 18h GA	75,87	—	—	161,81	221,61	248,85
PVA/TiO ₂ :10% - 24h GA	69,11	98,51	—	165,78	—	—

Para visualizar más fácilmente el efecto que tiene el proceso de reticulación para los diferentes tiempos en GA sobre la estabilidad térmica del compuesto PVA/TiO₂:10%, se construyó una gráfica que presenta las curvas TG y DTG de las membranas puras y reticuladas (ver figura 48). Se debe aclarar que se han tabulado los valores opuestos de las derivadas DTG, con la finalidad de tener un gráfico mas organizado.

Figura 48. Efecto del proceso de reticulación en el compuesto PVA/TiO₂:10%.



En la figura 48 se observa que la membrana polimérica PVA/TiO₂:10% en estado puro tiene una mayor estabilidad térmica que las membranas que han sido sometidas a diferentes tiempos de exposición al agente reticulador, pues el punto mínimo de la curva DTG de ésta membrana se encuentra más hacia la derecha que los puntos mínimos de las demás, lo que significa que la membrana pura, a diferencia de las membranas que han sido sometidas al proceso de reticulación, requiere de una temperatura mayor para sufrir o padecer un proceso de fusión y degradación.

También se pueden resaltar algunos valores de pérdida de masa en las regiones más importantes (ver cuadro 9):

Cuadro 9. Valores de pérdida de masa del compuesto PVA/TiO₂:10% puro y con GA.

Tipo de membrana	Porcentaje de pérdida en función de la temperatura			Temperatura a la menor derivada (°C)
	100°C	200°C	300°C	
PVA/TiO₂:10% - Pura	4,24	6,13	48,63	264,35
PVA/TiO₂:10% - 6h GA	4,49	19,69	34,65	186,94
PVA/TiO₂:10% - 18h GA	5,79	25,61	37,66	162,64
PVA/TiO₂:10% - 24h GA	4,47	29,54	39,86	165,78

El porcentaje de pérdida de masa de las membranas poliméricas a los 100°C está directamente asociado al contenido de agua superficial, parámetro que no ha sido controlado dentro de la preparación de las mismas, por lo que no es conveniente analizar alguna tendencia entre el proceso de reticulación y el porcentaje de pérdida de masa de las membranas para los 100°C.

Las membranas poliméricas expuestas al proceso de reticulación ya han pasado por su punto de fusión a los 200°C, mientras que la membrana en estado puro aún son estables a esa temperatura (ver figura 48). Consecuentemente en el cuadro 9, la membrana pura tiene un porcentaje de pérdida de masa muy pequeña (del orden del 6,13%) en comparación con las membranas que han sido expuestas a GA. Se puede observar en la última columna del cuadro 9, la temperatura a la que se obtiene el punto mínimo de la curva DTG para cada una de las membranas, es decir donde se obtiene la mayor velocidad de pérdida de masa en función de la temperatura. Se evidencia como disminuye considerablemente ésta temperatura para las membranas reticuladas. Sin embargo, no existe una relación inversa entre la temperatura del punto mínimo y el tiempo de exposición al GA, puesto que la membrana reticulada durante 24 horas, presenta una temperatura mayor que la de 18 horas.

Se observa también que las membranas reticuladas presentan mayor pérdida de masa a los 200 y a los 300 °C a medida de que se exponen a mayor tiempo al agente enlazador, es decir que existe una relación inversa entre la estabilidad térmica de las membranas y el tiempo de exposición al agente reticulador.

6.1.3. Estabilidad térmica del PVA/TiO₂:10% y PVA/TiO₂:10% + GA + KOH.

Es importante analizar la pérdida de peso y la velocidad de pérdida en función de la temperatura para cada una de las membranas poliméricas PVA/TiO₂:10% pura y expuestas al proceso de reticulación con GA para tiempos de 6, 18 y 24 horas; las cuales han pasado por procesos de ionización en KOH (ver figuras 49, 50, 51 y 52).

En éstas se aprecian dos regiones relevantes de pérdida de masa: la primera asociada con la liberación superficial de agua para temperaturas entre los 30 y los 100 °C; y la segunda, a la liberación de agua estructural debido a la fusión de polímero (entre los 100 y los 225 °C). Esta última etapa también se asocia en un pequeño porcentaje al inicio del proceso de degradación de las cadenas poliméricas.

Igualmente, el cuadro posterior resume las temperaturas en las que se presentan picos en las curvas DTG para cada una de las membranas objeto de estudio (ver cuadro 10), las cuales deben ser consideradas en los análisis de los estudios DSC, con la finalidad de verificar si efectivamente los cambios se deben a alguna transición en el compuesto.

Figura 49. Termograma del compuesto PVA/TiO₂:10% ionizado en KOH.

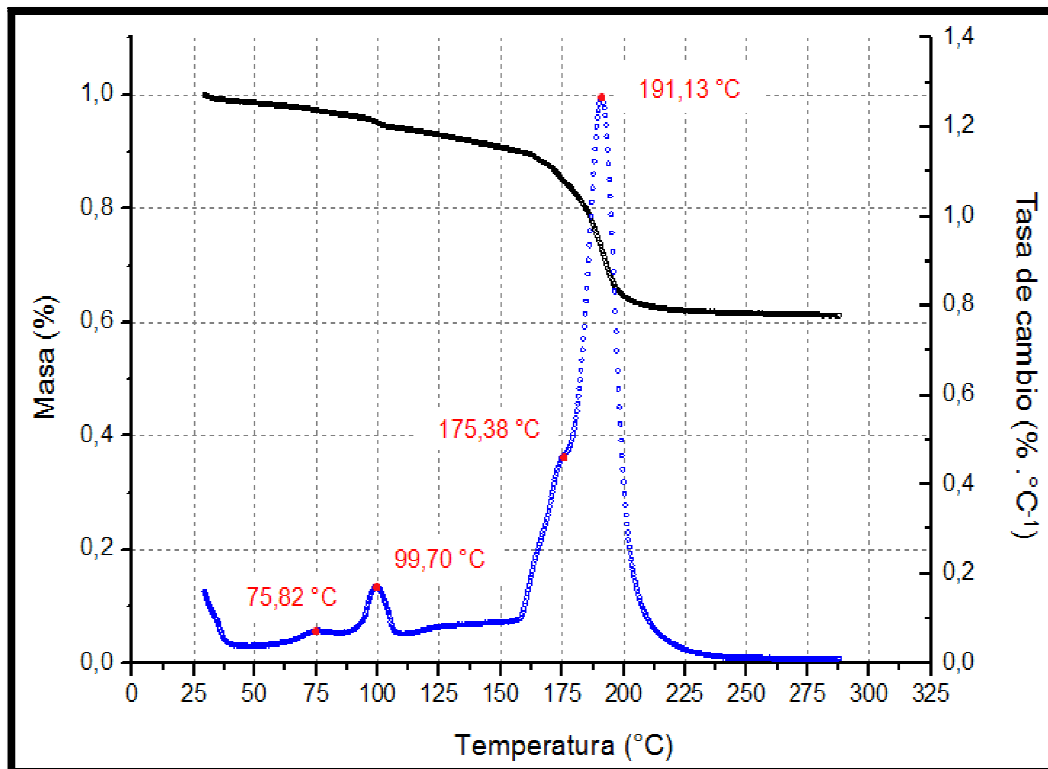


Figura 50. Termograma del compuesto PVA/TiO₂:10% + 6h GA +24h KOH.

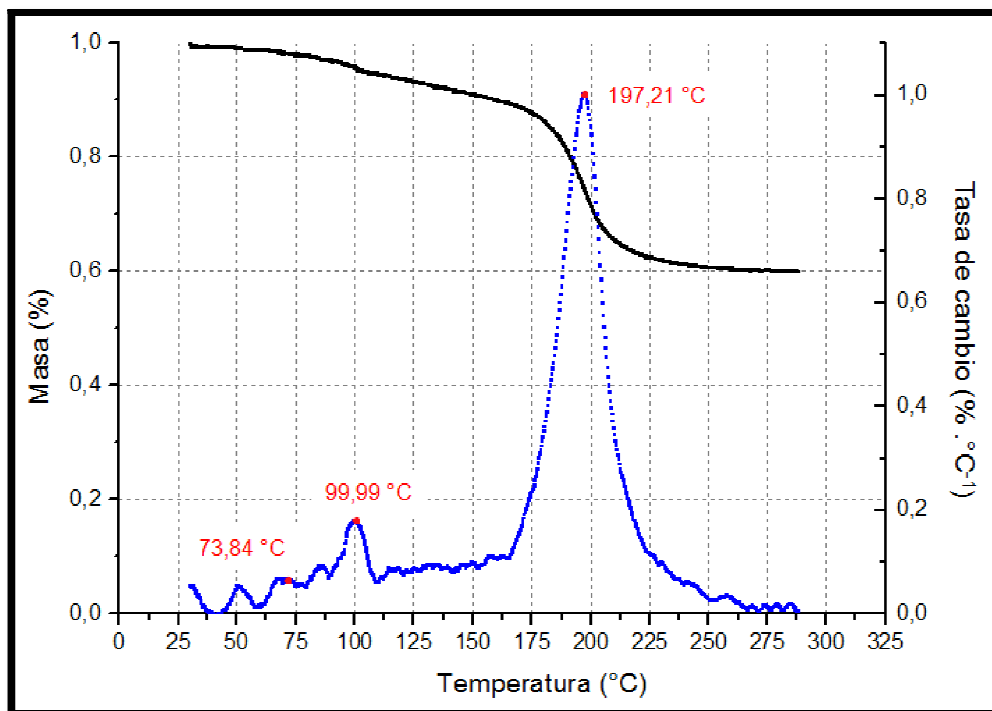


Figura 51. Termograma del compuesto PVA/TiO₂:10% + 18h GA +24h KOH.

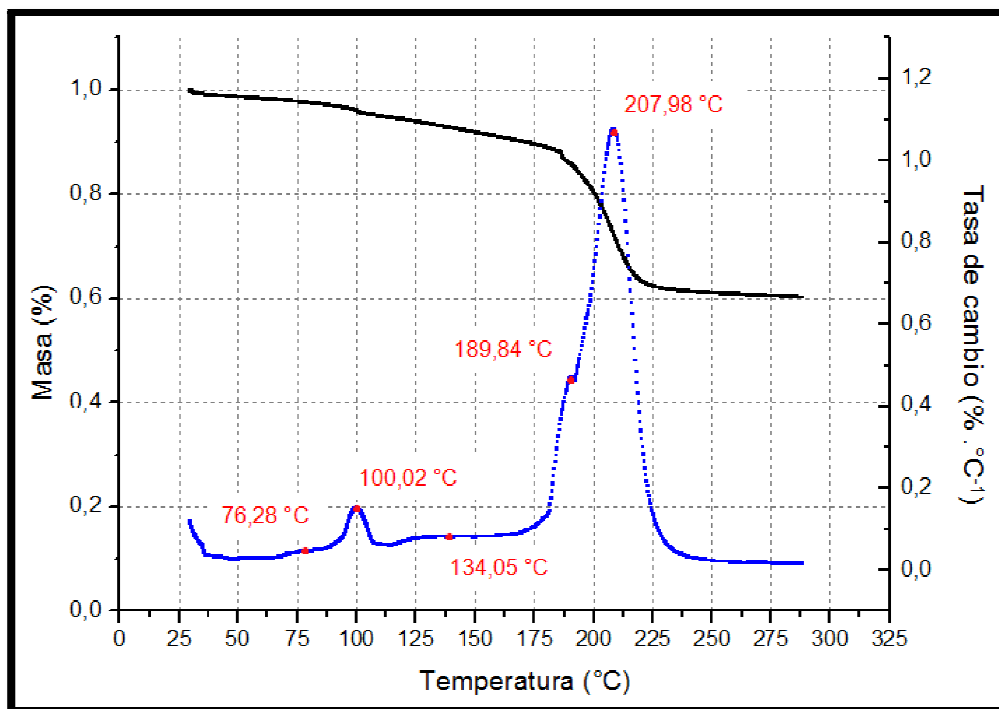
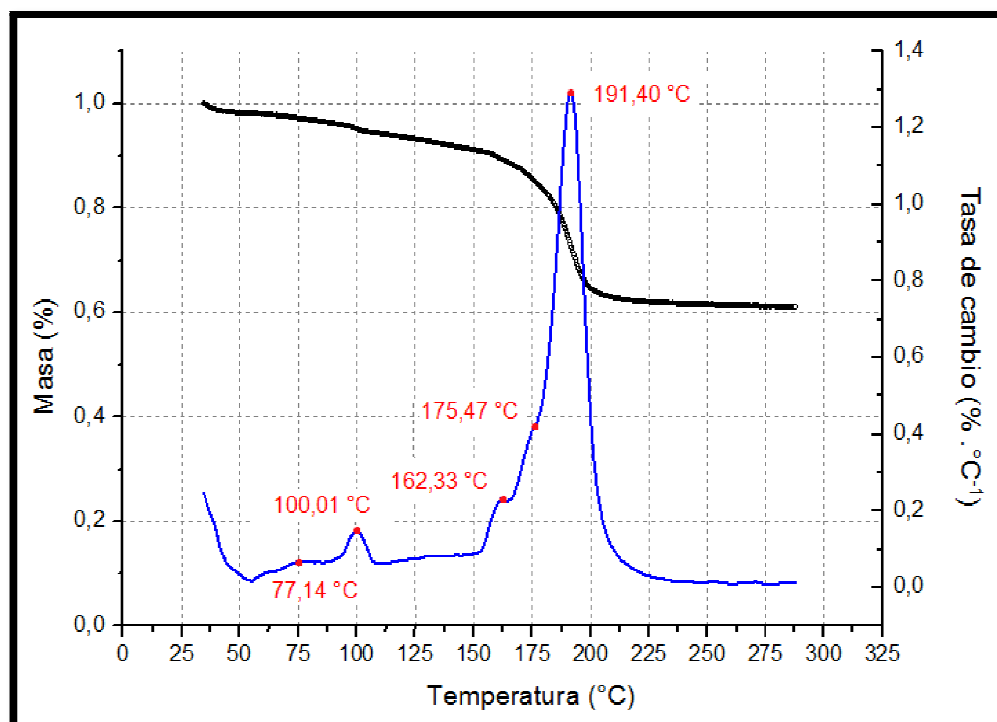


Figura 52. Termograma del compuesto PVA/TiO₂:10% + 24h GA +24h KOH.



Cuadro 10. Temperaturas de los picos para las curvas DTG de las membranas reticuladas.

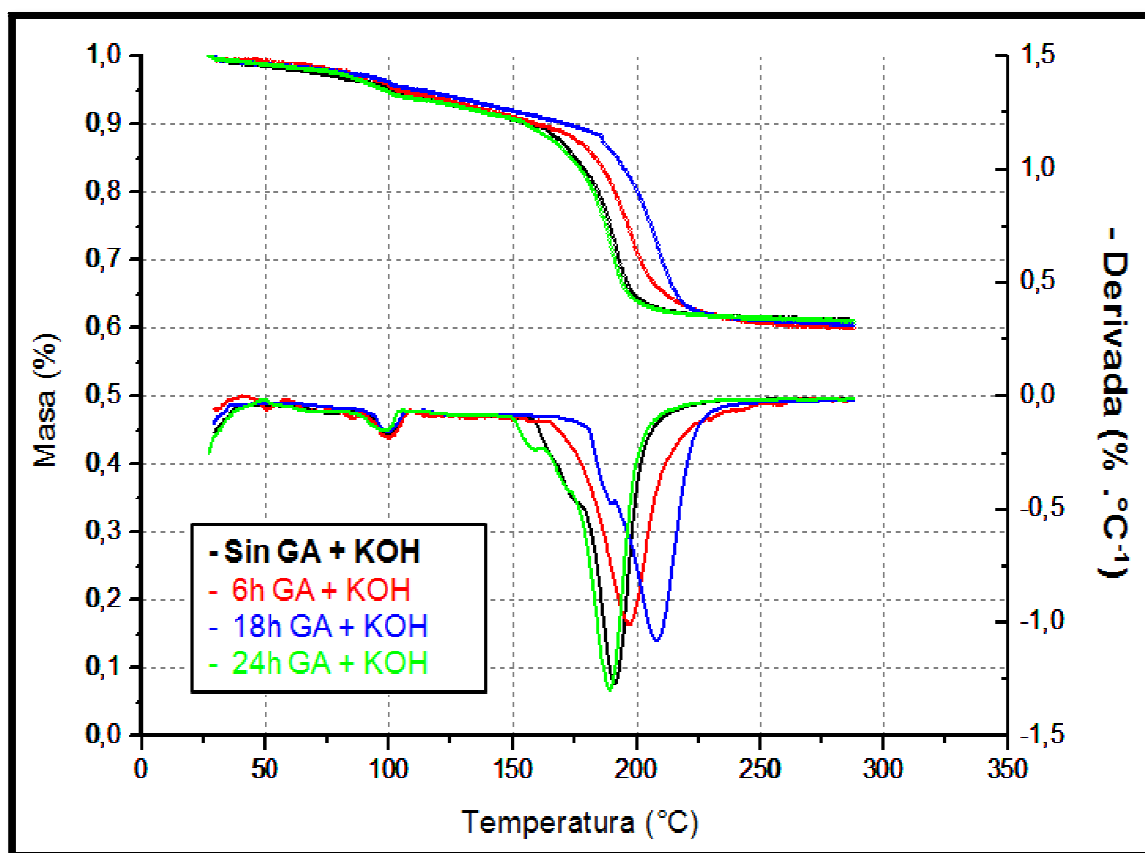
Composito Polimérico	Temperaturas de posible transición (°C)				
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅
PVA/TiO ₂ :10% - Pura + KOH	75,82	99,7	175,38	—	191,13
PVA/TiO ₂ :10% - 6h GA + KOH	73,84	99,99	—	—	197,21
PVA/TiO ₂ :10% - 18h GA + KOH	76,28	100,02	134,05	189,84	207,98
PVA/TiO ₂ :10% - 24h GA + KOH	77,14	100,01	162,33	175,47	191,4

De estas temperaturas, las primeras (T₁) pueden asociarse a la liberación de agua debido a la transición sufrida por las muestras al pasar por su temperatura de transición vítrea. Las de la columna T₂ se deben posiblemente a la liberación de agua superficial o estructural contenida sobre las membranas poliméricas, la cual fue absorbida durante el proceso de ionización. Las demás temperaturas probablemente se atribuyan a los procesos de degradación y descomposición de algunos de los elementos que componen las membranas. Sin embargo, como en

los otros casos, es necesario complementar con los resultados de la técnica DSC para verificar tales suposiciones.

Al igual que la figura 48, se elaboro un gráfico que presenta las curvas TG y DTG de las membranas expuestas a KOH pura y reticuladas, con el objetivo de analizar el efecto del proceso de ionización sobre la estabilidad térmica de las membranas poliméricas (ver figura 53). Se debe aclarar nuevamente que se han tabulado los valores opuestos de las derivadas DTG, con la finalidad de tener un gráfico mas organizado.

Figura 53. Ionización en el compuesto PVA/TiO₂:10% puro y reticulado.



Se observa que las membranas poliméricas de PVA/TiO₂:10% reticuladas durante 6 y 18 horas presentan mayor inercia al proceso de pérdida de masa en función de la temperatura que la membrana en estado puro y reticulada a 24 horas, las cuales tienen un comportamiento similar (ver figura 53). Sin embargo, después de los 225°C los termogramas de las cuatro membranas se estabilizan cerca del 60%.

Se pueden destacar algunos valores de pérdida de masa en las regiones más importantes (ver cuadro 11):

Cuadro 11. Valores de pérdida de masa del composito PVA/TiO₂:10% puro y reticulado expuestos a KOH.

Tipo de membrana	Porcentaje de pérdida en función de la temperatura			Temperatura a la menor derivada (°C)
	100°C	200°C	300°C	
PVA/TiO₂:10% - Pura + KOH	4,90	35,48	38,84	191,14
PVA/TiO₂:10% - 6h GA + KOH	4,28	28,93	39,94	197,22
PVA/TiO₂:10% - 18h GA + KOH	3,85	19,76	39,54	207,98
PVA/TiO₂:10% - 24h GA + KOH	5,23	36,04	38,93	189,04

Al igual que en las membranas anteriores, el porcentaje de pérdida de masa a los 100°C está directamente asociado al contenido de agua superficial, parámetro que no ha sido controlado dentro de la preparación de las mismas, por lo que será tenido en cuenta.

Sin embargo, se destaca el hecho de que los porcentajes de pérdida de estas membranas a 100°C sean similares a los porcentajes de las membranas que no fueron expuestas a la disolución acuosa de KOH (entre 3 y 6%), ya que esto significa que el proceso de secado de las membranas luego de la ionización fue satisfactorio.

Se observa que las membranas ionizadas pura y reticulada durante 24 horas presentan una pérdida de masa similar, lo que hace pensar que el proceso de reticulación no tiene ningún efecto sobre la estabilidad térmica de las muestras. Sin embargo, se evidencia también que entre las membranas ionizadas pura, y reticuladas durante 6 y 18 horas existe una relación inversa entre el tiempo de exposición al GA y la pérdida de masa a los 200°C. Este hecho se afirma con los valores de la última columna del cuadro 11; la cual muestra las temperaturas en la que se alcanza la mayor velocidad de pérdida de masa, es decir el punto mínimo de las curvas DTG, donde esta temperatura aumenta a medida que incrementa el tiempo de reticulación.

Por otro lado, la pérdida de masa para las cuatro muestras, es similar cerca a los 300°C, lo que significa que el proceso de inmersión en disolución acuosa de KOH

durante 24 horas establece un límite de pérdida de masa de las membranas cercano al 40%, independiente de si la membrana ha sido reticulado o no.

6.2. ESTUDIOS DE CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC)

En el estudio de calorimetría de barrido diferencial se sometieron las muestras de los electrolitos elaborados a un programa de calentamiento controlado, buscando así establecer las temperaturas a las cuales las muestras experimentan cambios o transiciones y la cantidad de energía tomada o cedida en el proceso.

Los estudios de DSC permitieron corroborar la estabilidad térmica de las membranas descritas en los estudios de TG, puesto que se analizó el efecto que tiene la adhesión de las nano-partículas de TiO_2 en la matriz polimérica de PVA (para una concentración del 10%) sobre el comportamiento de la membrana al programa de calentamiento. Igualmente, se estudió el efecto de los procesos de reticulación con GA (durante 6, 18 y 24 horas), y de ionización en KOH (para 24 horas) en el comportamiento térmico del composito PVA/ TiO_2 :10%.

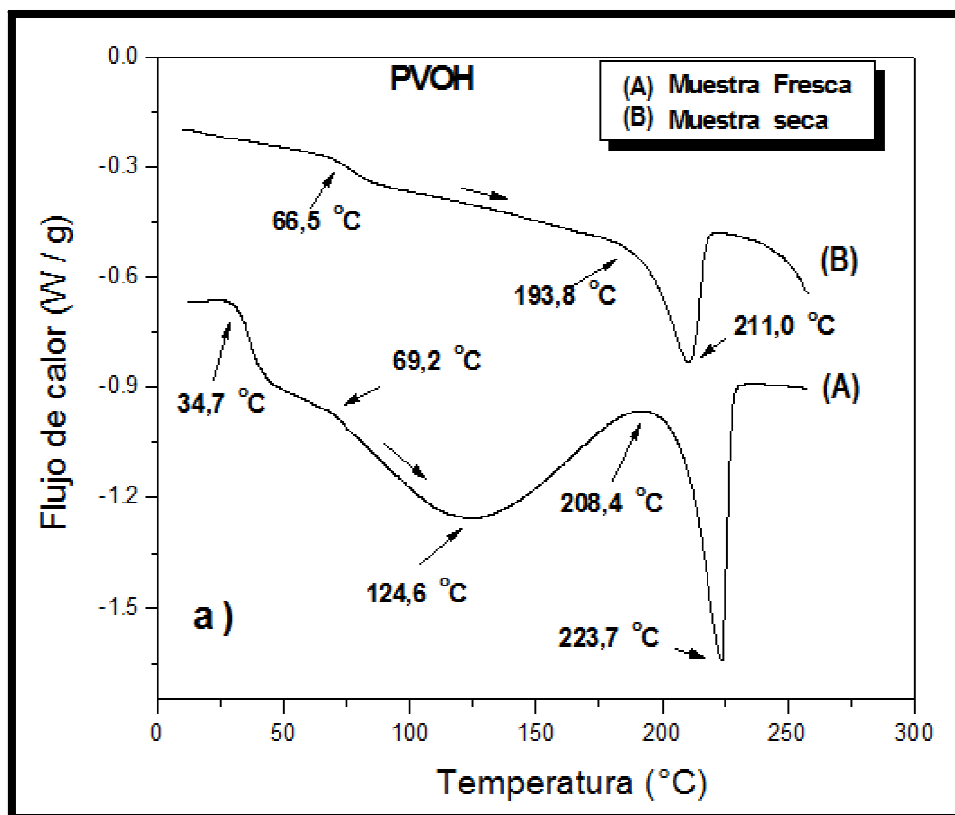
Los estudios de DSC fueron desarrollados usando un calorímetro diferencial de barrido TA Instruments DSC 2920, empleando capsulas de aluminio y muestras de las membranas en cantidades entre 3 - 7 mg. Las muestras fueron sometidas a una tasa de incremento de temperatura controlada de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ para un rango de temperatura entre 25 y $300\text{ }^\circ\text{C}$, donde se empleó nitrógeno como gas de purga.

Aunque las membranas poliméricas objeto de estudio tienen como aplicación la de electrolitos poliméricos de estado sólido en celdas de combustible tipo PEM, las cuales operaran a temperaturas entre 30 y $80\text{ }^\circ\text{C}$, se ha decidió realizar los estudios térmicos para un rango de temperatura mucho mayor (hasta 300°C), con la finalidad de conocer en un rango más amplio el comportamiento térmico de las muestras analizadas.

6.2.1. Efecto del TiO_2 en el comportamiento térmico del PVA. En el estudio desarrollado por Zapata en su tesis de doctorado “Estudio térmico y eléctrico del sistema polimérico formado con polialcohol de vinilo (PVOH), fosfato dihidrogenado de litio (LiH_2PO_4), alúmina (Al_2O_3) y agua (H_2O)”, se expone el comportamiento térmico de una membrana de PVA en estado puro⁷³ (ver figura 54).

⁷³ SANCHEZ, Op. cit., p. 54.

Figura 54. Termograma DSC de una membrana de PVA pura.



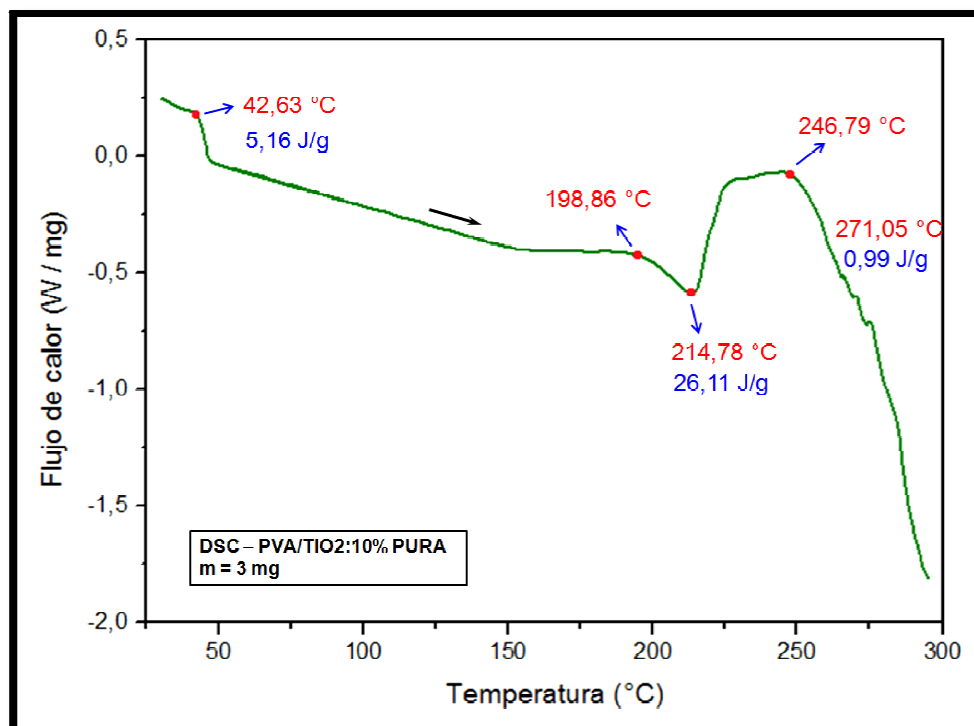
Fuente: ZAPATA SANCHEZ, Víctor Hugo. Estudio térmico y eléctrico del sistema polimérico formado con polialcohol de vinilo (PVOH), fosfato di-hidrogenado de litio (LiH_2PO_4), alúmina (Al_2O_3) y agua (H_2O) [CD-ROM]. Santiago de Cali: Universidad del Valle. Facultad de Ciencias Naturales y Exactas. Departamento de Física, 2008. 1 CD-ROM.

El comportamiento de la muestra hidratada ó fresca se observa en el primer barrido (**barrido A**) y el de la muestra seca en el segundo barrido (**barrido B**). La muestra fresca (ver figura 54.A) presenta tres anomalías térmicas en el proceso de calentamiento a una rata de 10 °C/min entre 10 y 250 °C : la primera anomalía en 34.7 °C que tiene la forma de salto es atribuida a la transición vítrea del polímero (T_g); la segunda anomalía en forma pico en 124.6 °C y cuyo punto de arranque (onset) está en 69.2 °C indica que es un proceso endotérmico (hacia abajo) y está asociado probablemente a la salida de agua del polímero. La tercera anomalía, la cual también tiene forma de pico, se encuentra en 223.7 °C y es atribuida a la fusión del polímero y donde el inicio de la transición está en 208.4 °C en un proceso también endotérmico. La descomposición de dicho polímero se encuentra por encima de los 250 °C .

Para la muestra tratada térmicamente (ver figura 54.B), el termograma presenta dos anomalías en el proceso de calentamiento también a una tasa de 10 °C/min entre 10 y 250 °C; la primera anomalía en 66.5 °C que tiene forma de salto es atribuida a la transición vítrea del polímero; la segunda anomalía tiene forma de pico y se encuentra en 211,0 °C y el onset está en 193.8 °C y es atribuida a la fusión del polímero. Nótese el corrimiento de la transición vítrea de 66.5 °C a 34.7 °C para el PVA fresco, indicando la plastificación del polímero por su contenido de agua.

El termograma para la membrana polimérica PVA/TiO₂:10% (sin tratamiento térmico) obtenido del estudio DSC (ver figura 55), presenta dos anomalías en el proceso de calentamiento realizado a una tasa de 10 °C min⁻¹ entre 30 y 300 °C: la primera anomalía en 42.63 °C que tiene la forma de salto atribuida a la transición vítrea del polímero, y la segunda anomalía en forma pico en 214,78 °C y cuyo punto de arranque (onset) está en 198,96 °C indica que es un proceso endotérmico y está asociado probablemente a la fusión de la matriz polimérica.

Figura 55. Termograma DSC del compuesto PVA/TiO₂:10%.



Se aprecia también la formación de una tercera anomalía con un onset en 246,79 °C, la cual tiene su punto máximo por encima de los 300 °C, por lo que no alcanza a concluirse. Esta tercera anomalía se atribuye al proceso de degradación del

polímero, puesto que la muestra luego de que es utilizada para el estudio, presenta una pérdida total de su contextura sólida (ver figura 56).

Figura 56. Muestra de PVA/TiO₂:10% pura antes y después del estudio DSC.



Al analizar los termogramas DSC de la membrana de PVA pura y del compuesto PVA/TiO₂:10% sin el proceso de reticulación (ver figuras 54 y 55), se aprecia que la adhesión de las nano-partículas de TiO₂ dentro de la matriz de PVA permite conservar algunas propiedades poliméricas como la transición vítrea. Se aprecia también el corrimiento hacia la derecha del proceso de liberación de agua estructural y la fusión de la matriz polimérica, concluyendo así que las nano-partículas de TiO₂ mejoran la estabilidad térmica de la muestra.

6.2.2. Estabilidad térmica del compuesto PVA/TiO₂:10% + GA. A continuación se presentan los termogramas DSC para cada una de las membranas poliméricas PVA/TiO₂:10% expuestas al proceso de reticulación con GA para tiempos de 6, 18 y 24 horas (ver figuras 57, 58 y 59). En éstas se aprecian recurrentemente dos anomalías: la primera asociada con la liberación de agua estructural para temperaturas entre los 145 y los 185 °C; y la segunda, atribuida al proceso de fusión del polímero (entre los 170 y los 190 °C). Esta última etapa también se asocia en un pequeño porcentaje al inicio del proceso de degradación de las cadenas poliméricas. Ambas anomalías se deben a procesos endotérmicos.

Nótese como la membrana polimérica reticulada durante 24 horas, manifiesta una tercera transición posterior al proceso de fusión (ver figura 59) en 199,44 °C, la cual será analizada al finalizar la discusión de las anomalías típicas (recurrentes) atribuidas a la liberación de agua estructural y a la fusión del componente polimérico (PVA).

Igualmente puede apreciarse, como ninguna de las membranas reticuladas exhibe indicios de padecer algún proceso de degradación posterior al proceso de fusión, lo cual se confirma con la apariencia que presentan las muestras reticuladas luego

de someterse al estudio de DSC (ver figura 60); puesto que todas conservan una estructura rígida.

Figura 57. Termograma DSC del compuesto PVA/TiO₂:10% + 6h GA.

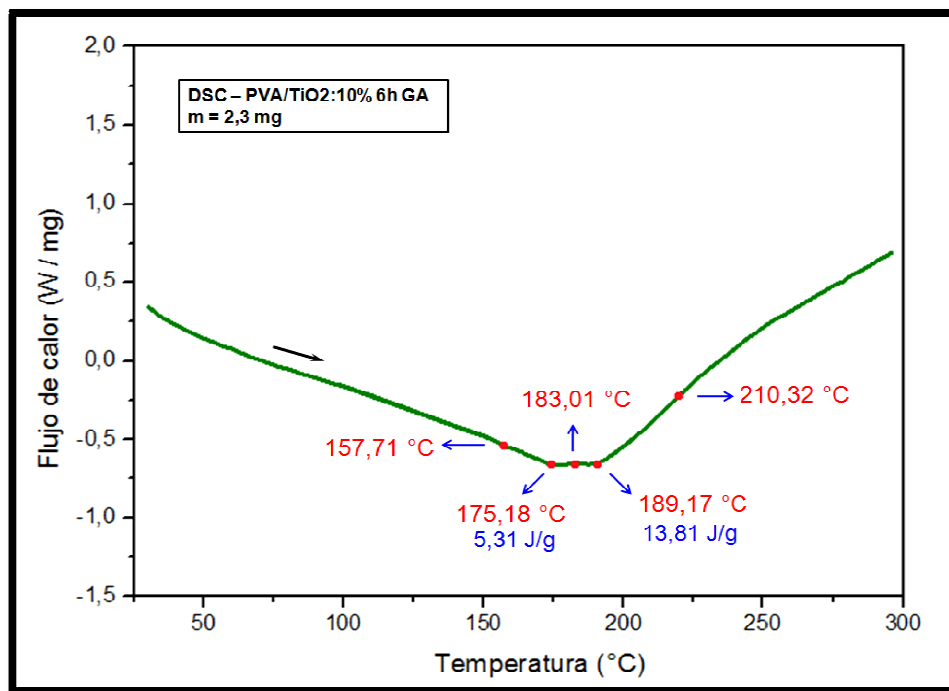


Figura 58. Termograma DSC del compuesto PVA/TiO₂:10% + 18h GA.

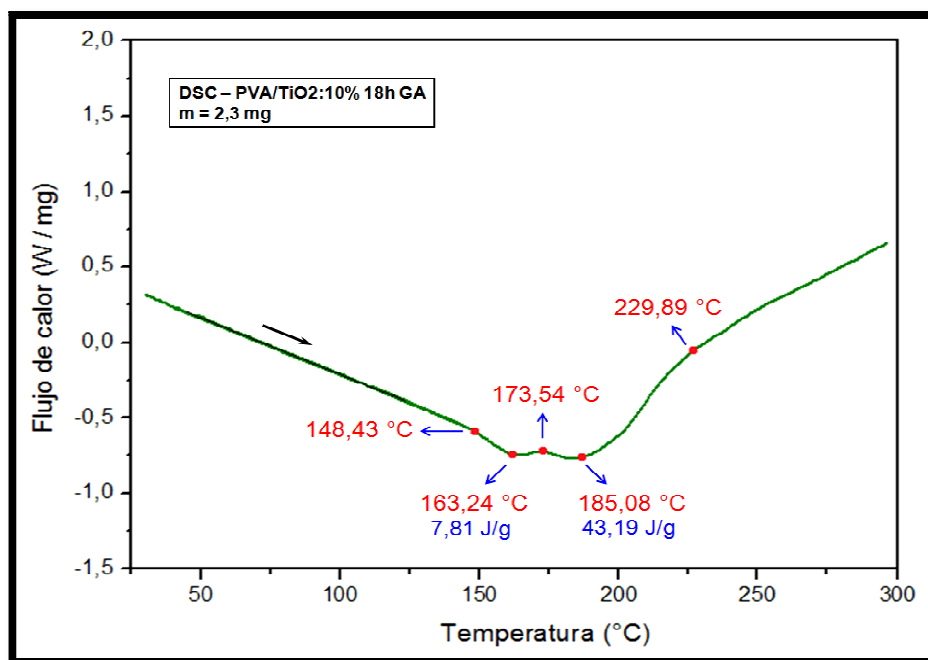


Figura 59. Termograma DSC del compuesto PVA/TiO₂:10% + 24h GA.

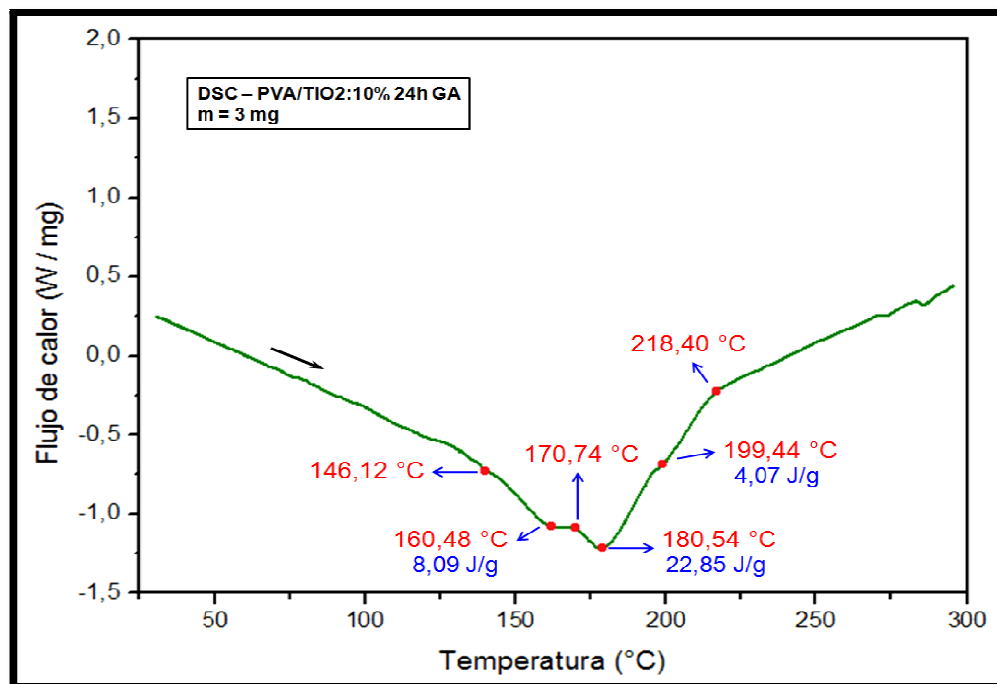


Figura 60. Muestra de PVA/TiO₂:10% reticulada por 24 horas antes y después del estudio de DSC.



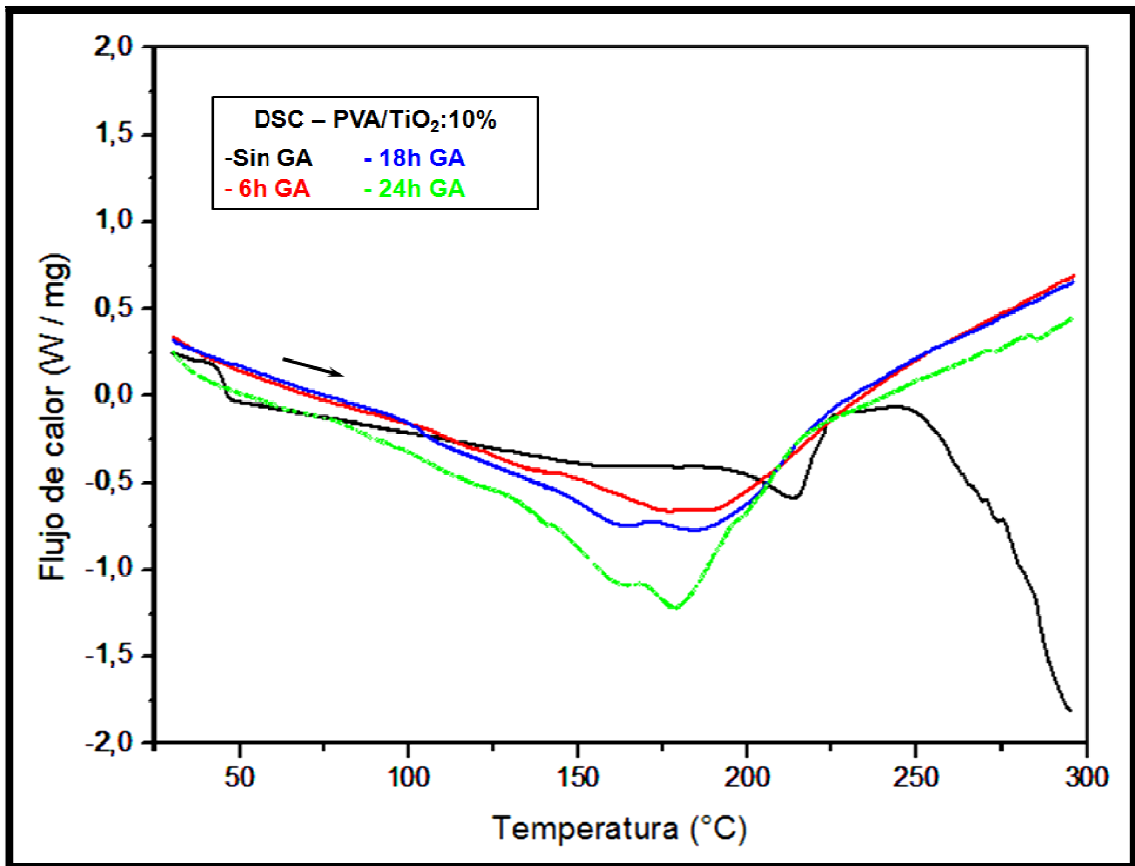
Se observa que la membrana polimérica PVA/TiO₂:10% en estado puro presenta una anomalía cerca al 43 °C en forma de salto atribuida a su transición vítrea (ver figuras 55), entendida como la pseudotransición termodinámica en la que la parte polimérica del compuesto deja de ser rígida y comienza a ablandarse. Sin embargo, la exposición al GA hace que ninguna de las membranas reticuladas manifiesten esta transición (ver figuras 59). Esto puede explicarse en el hecho de que las membranas luego de pasar por el proceso de reticulación sufren un

proceso de cruzamiento de enlaces entre la matriz polimérica y el aditivo cerámico, es decir que las cadenas de estos materiales forman una red tridimensional espacial rígida que macroscópicamente puede entenderse como una sola molécula gigantesca, por lo que la movilidad de las moléculas y los grados de libertad de rotación de los enlaces es mucho menor.

Finalmente puede concluirse que el compuesto PVA/TiO₂:10% en estado puro se comporta como un material termoplástico, y luego de sufrir un proceso de reticulación con GA, se transforma en un material termoestable, por lo que carece de transición vítrea. Esta conclusión es coherente con el hecho de que la membrana en estado puro presenta una apariencia de desintegración luego del proceso de DSC (ver figura 56), a diferencia de las reticuladas que se observan quemadas (ver figura 60).

Para visualizar más fácilmente el efecto que tiene el proceso de reticulación para los diferentes tiempos en GA sobre el comportamiento térmico del compuesto PVA/TiO₂:10%, se construyó una gráfica que presenta los termogramas DSC de las membranas pura y reticuladas en conjunto (ver figura 61).

Figura 61. Efecto del proceso de reticulación en el compuesto PVA/TiO₂:10%.



En la figura también se aprecia que la membrana polimérica PVA/TiO₂:10% en estado puro tiene una mayor estabilidad térmica que las membranas que han sido sometidas a diferentes tiempos de exposición al agente reticulador, pues las anomalías de la liberación estructural de agua y fusión se desplazan hacia la izquierda a medida que se incrementa el tiempo de exposición al GA. Lo anterior significa que la membrana pura, a diferencia de las membranas que han sido sometidas al proceso de reticulación, requiere de una temperatura mayor para sufrir o padecer un proceso de fusión y degradación.

Con la finalidad de corroborar las conclusiones expuestas con anterioridad, se presenta un resumen de la información sobre las anomalías que presentan las membranas que han sido retículas a diferentes tiempos de exposición al GA y del compuesto PVA/TiO₂:10% puro (ver cuadro 12).

Cuadro 12. Información de las anomalías térmicas del compuesto PVA/TiO₂:10% puro y reticulado.

Sistema Polimérico	Transición Vítrea			Liberación H ₂ O (Estructural)			Fusión		
	Onset (°C)	Pico Máximo (°C)	Δ H (J/g)	Onset (°C)	Pico Máximo (°C)	Δ H (J/g)	Onset (°C)	Pico Máximo (°C)	Δ H (J/g)
PVA/TiO ₂ :10% - Pura	34,7	42,6	5,2	—	—	—	198,9	214,8	26,1
PVA/TiO ₂ :10% - 6h GA	—	—	—	157,7	175,2	5,3	183,0	189,2	13,8
PVA/TiO ₂ :10% - 18h GA	—	—	—	148,4	163,2	7,8	173,5	185,1	43,2
PVA/TiO ₂ :10% - 24h GA	—	—	—	146,1	160,5	8,1	170,7	180,4	22,9

Efectivamente se observa como las temperaturas onset y del pico máximo para los procesos de liberación de agua estructural y fusión disminuyen a medida de que incrementa el tiempo de exposición al GA. Es predecible el hecho de que se presente liberación de agua estructural sólo en las membranas que han sido reticuladas, puesto que las membranas durante este proceso son inmersas en una disolución acuosa de GA y HCl, por lo que es claro que éstas retuvieron parte de la disolución dentro de su estructura. Se aprecia también como las membranas reticuladas no manifiestan anomalías asociadas a la transición vítrea del polímero, debido a la transformación del mismo de un material termoplástico, a uno termoestable.

Para finalizar, se observa una anomalía atípica en la membrana reticulada durante 24 horas, la cual representa un proceso endotérmico en 199,44 °C, con un onset en 195,39 °C y una entalpía de 4,07 J/g, la cual se atribuye a la degradación

superficial, es decir la degradación de las cadenas poliméricas que recibieron en mayor parte el proceso de reticulación, aquellas que se encuentran en la superficie de la membrana.

6.2.3. Estabilidad térmica del PVA/TiO₂:10% y PVA/TiO₂:10% + GA + KOH.

A continuación se presentan termogramas de los estudios de DSC para cada una de las membranas poliméricas PVA/TiO₂:10% pura y expuestas al proceso de reticulación con GA para tiempos de 6, 18 y 24 horas; las cuales han pasado proceso de ionización en KOH durante 24 horas (ver figuras 62, 63, 64 y 65).

En éstas se aprecian recurrentemente cinco anomalías: la primera asociada con la transición vítrea T_g para temperaturas entre los 42 y los 64 °C; las segunda atribuida a la liberación de agua superficial para temperaturas entre los 95 y los 105 °C; la tercera referente a la liberación de agua estructural para temperaturas entre los 165 y los 215 °C debido a la cercanía al proceso de fusión del polímero; la cuarta relacionada al proceso de fusión de la matriz polimérica para temperaturas entre 200 y los 214 °C; y la quinta, entre los 227 y los 229 °C, atribuida a la degradación de las cadenas poliméricas superficiales, puesto que al tener mayor cercanía al agente GA (agente ácido reticulador), presentan menos resistencia a las altas temperaturas.

Figura 62. Termograma DSC del compuesto PVA/TiO₂:10% + 24h KOH.

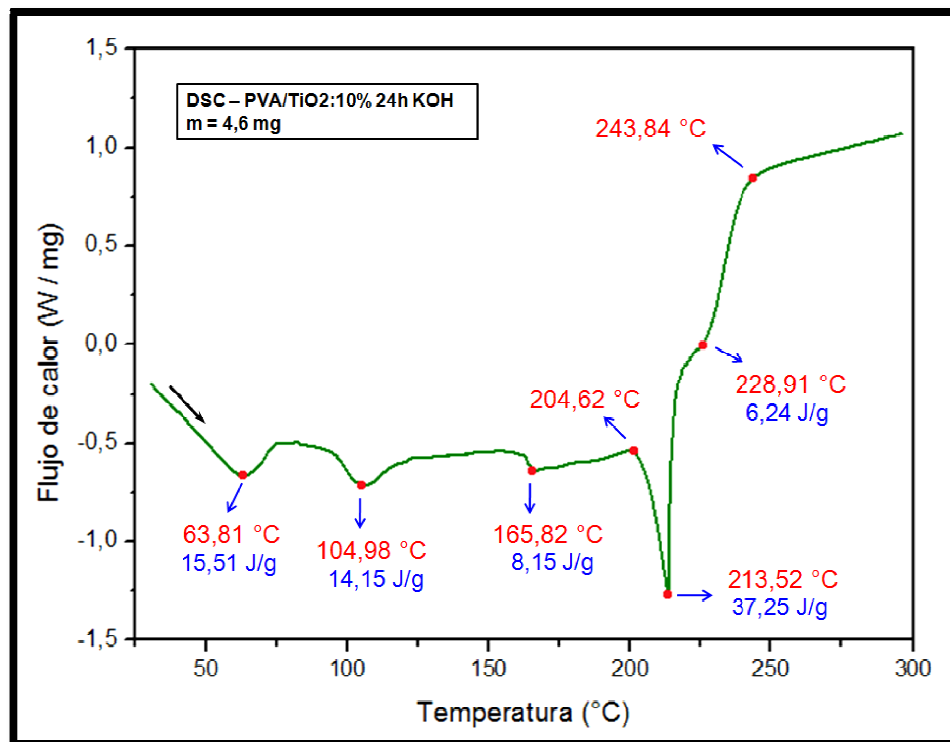


Figura 63. DSC del compuesto PVA/TiO₂:10% + 6h GA + 24h KOH.

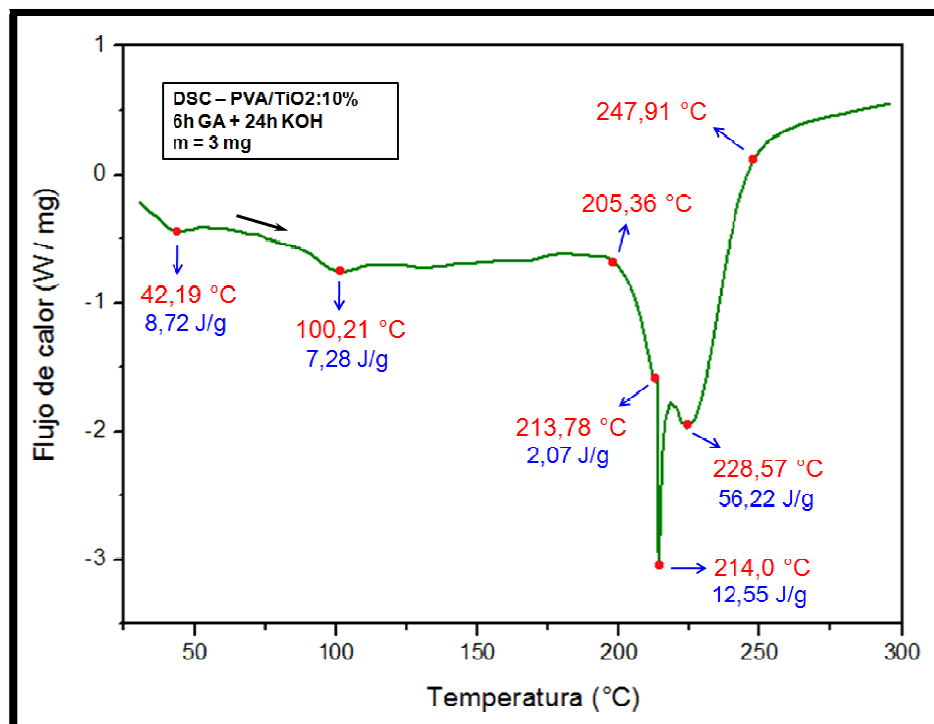


Figura 64. DSC del compuesto PVA/TiO₂:10% + 18h GA + 24h KOH.

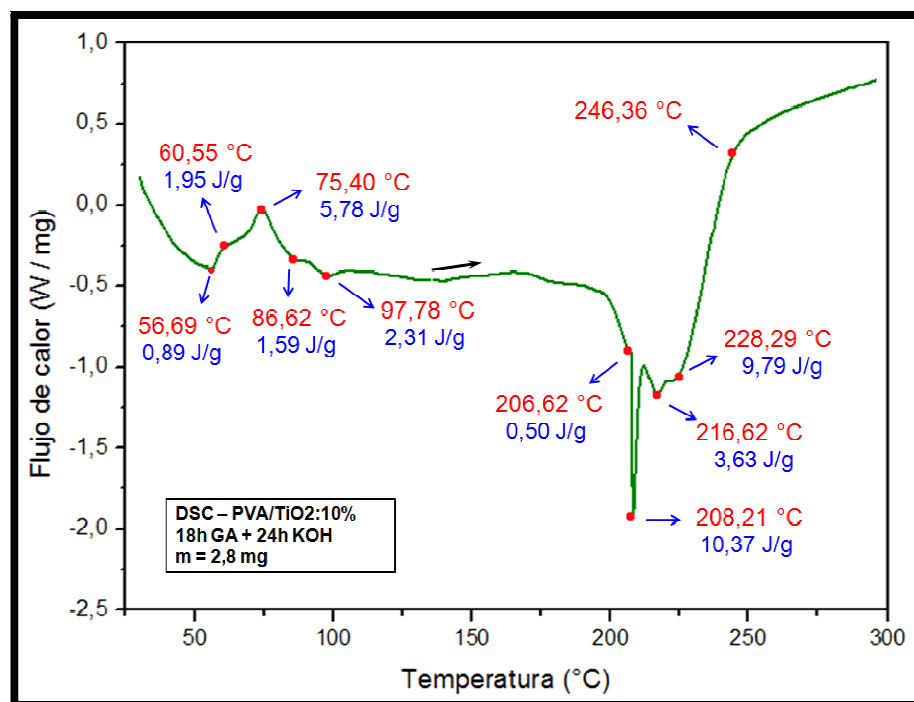
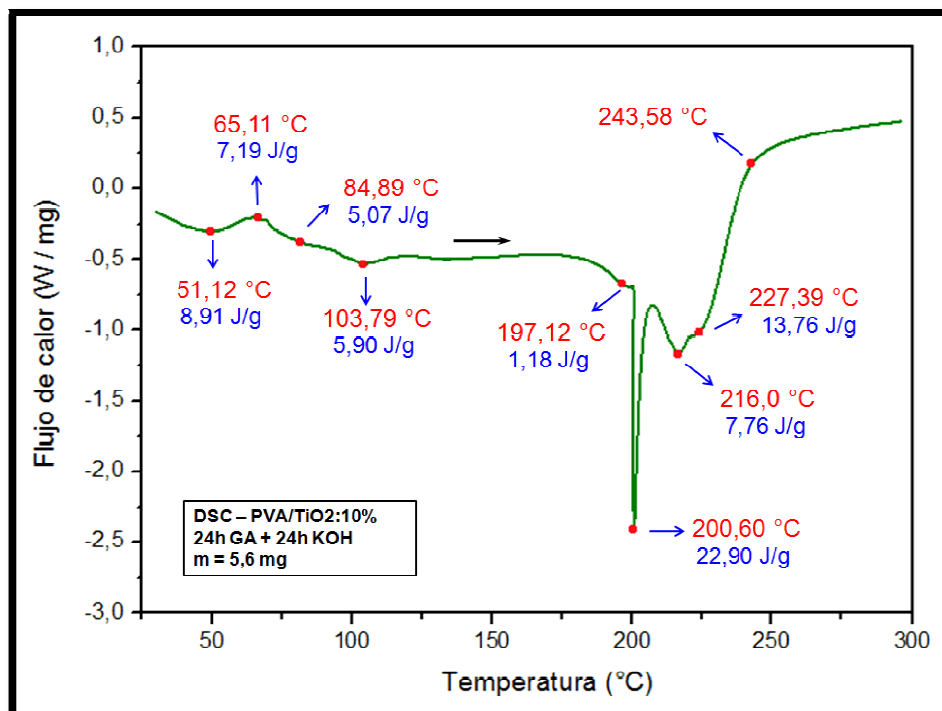


Figura 65. DSC del compuesto PVA/TiO₂:10% + 24h GA + 24h KOH.



Como se puede observar en las gráficas, algunas membranas presentan otras anomalías además de las ya mencionadas, las cuales serán explicadas posteriormente (anomalías atípicas).

El siguiente cuadro resume la información sobre las anomalías recurrentes que presentan las membranas que han sido retículas a diferentes tiempos de exposición al GA y del compuesto PVA/TiO₂:10% puro, luego de que han pasado por el proceso de ionización en KOH (ver cuadro 13).

Cuadro 13. Información de las anomalías térmicas del compuesto ionizado PVA/TiO₂:10% puro y reticulado.

ANOMALÍA / SISTEMA		PVA/TiO ₂ :10% + KOH Pura	PVA/TiO ₂ :10% - 6h GA + KOH	PVA/TiO ₂ :10% - 18h GA + KOH	PVA/TiO ₂ :10% - 24h GA + KOH
Tg	Onset (°C)	51,42	35,51	54,44	38,92
	Pico Máximo (°C)	63,81	42,19	56,69	51,12
	H (J/g)	15,51	8,72	0,89	8,91
H ₂ O - Superficial	Onset (°C)	95,70	90,44	89,73	98,62
	Pico Máximo (°C)	104,98	100,21	97,78	103,79
	H (J/g)	14,15	7,28	2,31	5,90

Cuadro 13. (Continuación)

ANOMALÍA / SISTEMA		PVA/TiO ₂ :10% + KOH Pura	PVA/TiO ₂ :10% - 6h GA + KOH	PVA/TiO ₂ :10% - 18h GA + KOH	PVA/TiO ₂ :10% - 24h GA + KOH
H ₂ O - Estructural	Onset (°C)	163,06	205,36	198,53	188,56
	Pico Máximo (°C)	165,82	213,78	206,62	197,12
	H (J/g)	8,15	2,07	0,50	1,18
Fusión	Onset (°C)	204,62	213,78	207,66	200,41
	Pico Máximo (°C)	213,52	214,00	208,21	200,60
	H (J/g)	37,25	12,55	10,37	22,90
Degradación polimérica	Onset (°C)	223,01	221,03	220,71	220,15
	Pico Máximo (°C)	228,91	228,57	228,29	227,39
	H (J/g)	6,24	56,22	9,79	13,76

Inicialmente se observa que todas las membranas poliméricas manifiestan una transición vítrea en un rango entre 42 y 64 °C, lo que significa que la inmersión de las membranas poliméricas reticuladas en la disolución acuosa de KOH recupera la movilidad de las cadenas poliméricas, es decir que reaparece la transición vítrea del polímero transformando nuevamente el composito en un material termoplástico.

Aunque sería muy interesante analizar el efecto que tiene el tiempo de reticulación con GA en la temperatura a la que se presenta la transición vítrea, este análisis no es posible debido a que el contenido de humedad en las membranas no ha sido controlado adecuadamente, por lo que hay interferencia del fenómeno de plasticidad.

Se observa que todas las membranas que pasan por el proceso de ionización manifiestan liberación de agua superficial entre 95 y 105 °C a pesar de que luego de la inmersión en la disolución acuosa de KOH son sometidas a un proceso de secado dentro de las campanas desecadoras. Este fenómeno se debe a que las membranas ionizadas quedan con un pH muy bajo, por lo que absorben humedad del ambiente de forma espontánea buscando neutralizarse. La temperatura a la cual se libera esta agua superficial, es muy similar en todas las muestras, cercana a los 100 °C.

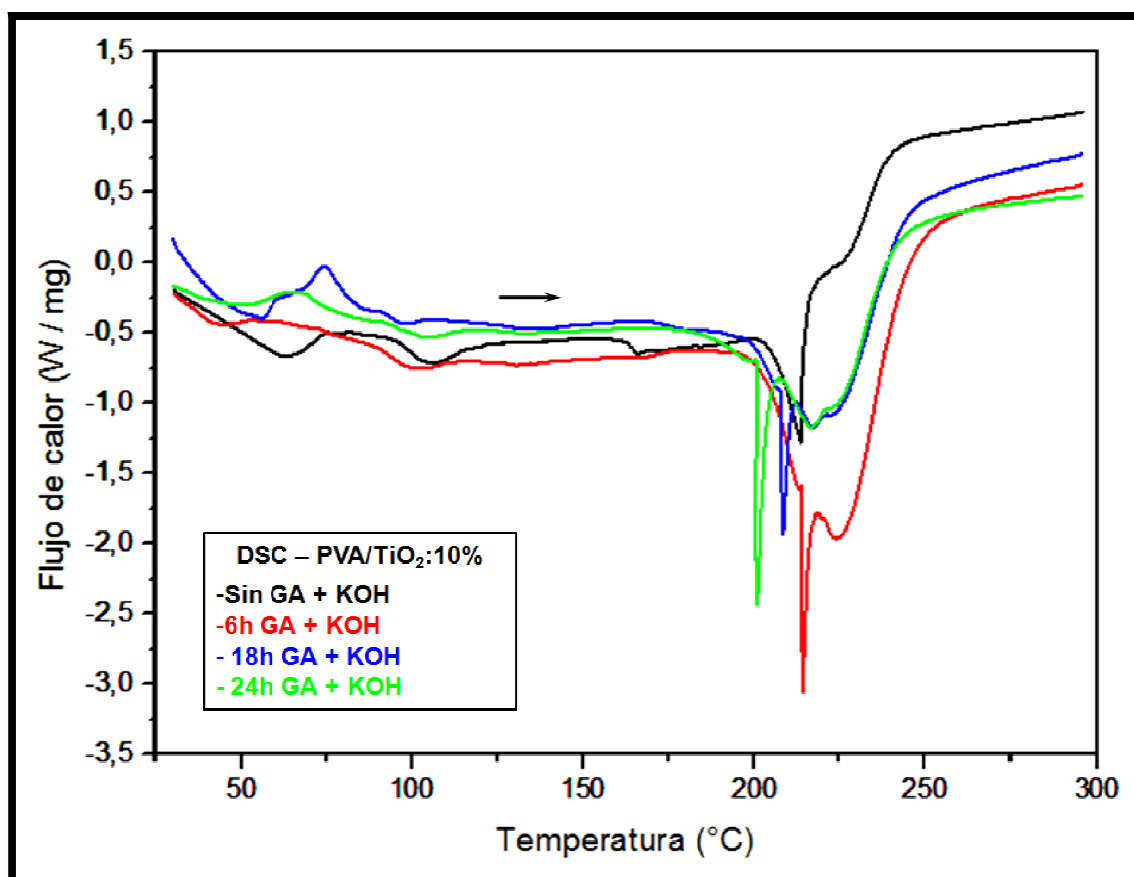
La siguiente anomalía que presentan las membranas se asocia a la liberación de agua estructural, la cual se presenta en un rango entre 165 y 215 °C mediante un proceso endotérmico, y es debida a la proximidad al punto de fusión del componente polimérico, puesto que mientras la matriz polimérica se prepara para fundirse, la humedad atrapada dentro de ella es liberada. Posterior a esta etapa de deshidratación, se presenta la fusión del polímero mediante un proceso

endotérmico en un rango de temperatura entre 200 y 214 °C, en la cual la matriz polimérica sufre un proceso de oxidación.

Luego de la etapa de fusión, todas las membranas ionizadas experimentan una anomalía en un rango de 200 y 214 °C atribuida a un proceso endotérmico de degradación superficial de la membrana, puesto que las cadenas poliméricas de la superficie son menos resistentes a las altas temperaturas debido a su mayor grado de exposición a los compuestos GA y KOH, en especial al compuesto básico.

Para visualizar más fácilmente el efecto que tiene el proceso de ionización en KOH sobre el comportamiento térmico del compuesto PVA/TiO₂:10% puro y reticulado se construyó una gráfica que presenta en conjunto los termogramas DSC de las membranas pura y reticuladas expuestas al proceso de ionización en KOH (ver figura 66).

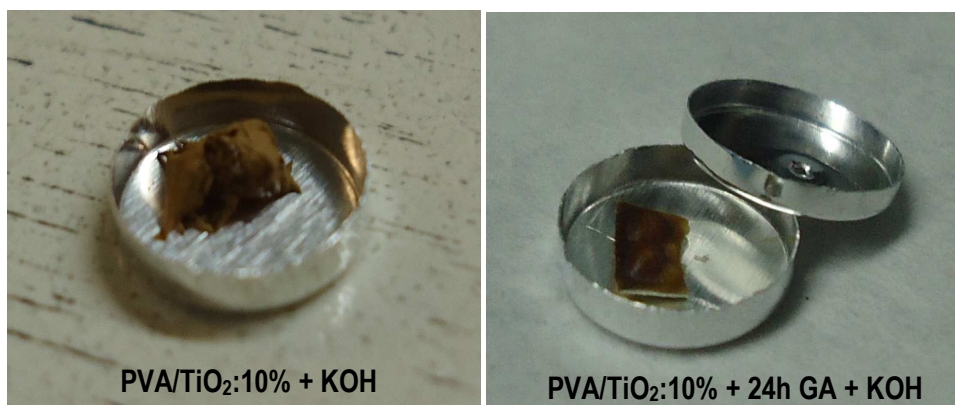
Figura 66. Efecto del proceso de ionización en el compuesto PVA/TiO₂:10% puro y reticulado.



En relación a la influencia que tiene los procesos de reticulación y de ionización en las temperaturas a las que se presentan las anomalías de liberación de agua estructural, fusión y degradación superficial para las membranas expuestas a la disolución acuosa de KOH se observa lo siguiente:

- ✓ La liberación de agua estructural para las tres membranas reticuladas e ionizadas se da a una mayor temperatura en comparación con la membrana ionizada sin cruzamiento de enlaces; sin embargo, esta temperatura disminuye a medida que se incrementa el tiempo de exposición al GA (ver figura 64 y cuadro 12).
- ✓ El proceso de fusión de la membrana polimérica reticulada e ionizada durante seis horas, inicialmente incrementa considerablemente (cerca de 50 °C) en relación a la membrana ionizada sin reticular; sin embargo, para los tiempos de reticulación de 18 y 24 horas decrece hasta ser inferior que la temperatura de fusión de la membrana ionizada sin GA (ver figura 64 y cuadro 12). Básicamente la estabilidad térmica de las membranas ionizadas mejora para un tiempo de reticulación de seis horas, pero decrece para los tiempos de 18 y 24 horas. Sin embargo, la textura física de las membranas reticuladas se conserva mejor que la de la membrana sin reticular, puesto que éstas presentan mayor rigidez en sus cadenas poliméricas (ver figura 65).
- ✓ En cuanto a la degradación de las cadenas poliméricas superficiales no hay diferencia significativa en la temperatura que ocurre para cada una de las membranas ionizadas (sin reticular, y reticuladas durante 6, 18 y 24 horas), proceso que ocurre entre 227 y 228 °C. Por otro lado, se observa que a medida que se incrementa el tiempo de exposición al GA, la temperatura de degradación superficial disminuye (ver figura 64 y cuadro 13).

Figura 67. Muestra de PVA/TiO₂:10% ionizada pura y reticulada durante 24 horas después del estudio DSC.



Además de las cinco anomalías recurrentes que ya fueron explicadas con anterioridad, las membranas ionizadas y reticuladas durante 18 y 24 horas en GA presentan otras anomalías, las cuales son consecuencia directa del prolongado tiempo de exposición al agente reticulador y a la inmersión durante 24 horas a la disolución acuosa de KOH. Debido a que estas anomalías son tan atípicas y particulares, se decidió analizarlas de forma separada a las demás.

Como primera medida, se observa que las membranas PVA/TiO₂:10% ionizadas y reticuladas por 18 y 24 horas presentan una anomalía entre el proceso de fusión y degradación superficial para una temperatura de 216,62 y 216,0 °C, respectivamente (ver figuras 64 y 65). Esta anomalía, que corresponde a un proceso endotérmico de fusión, se debe al hecho de que los procesos de ionización y reticulación para tiempos prolongados propenden por la pérdida de la homogeneidad de la muestra, pues las moléculas superficiales, al estar más expuestas a los compuestos empleados en tales procesos, difieren de las moléculas del interior, presentando así temperaturas de fusión independientes. Es decir, que las membranas ionizadas y reticuladas durante 18 y 24 horas, experimentan primero la fusión de las cadenas poliméricas superficiales, seguida de la fusión de las cadenas del interior del bulto, ambos procesos independientes y con una temperatura de fusión específica.

Por otro lado, se observa que las membranas PVA/TiO₂:10% ionizadas y reticuladas durante 18 y 24 horas, manifiestan algunas anomalías diferentes a las ya mencionadas para temperaturas menores a 100 °C. Se presenta una ampliación de los termogramas de DSC para estas membranas en un rango de temperatura entre 40 y 120 °C, con la finalidad de ver estas anomalías con mayor nivel de detalle (ver figura 68).

Para la membrana ionizada y reticulada durante 18 horas, se presentan tres anomalías atípicas:

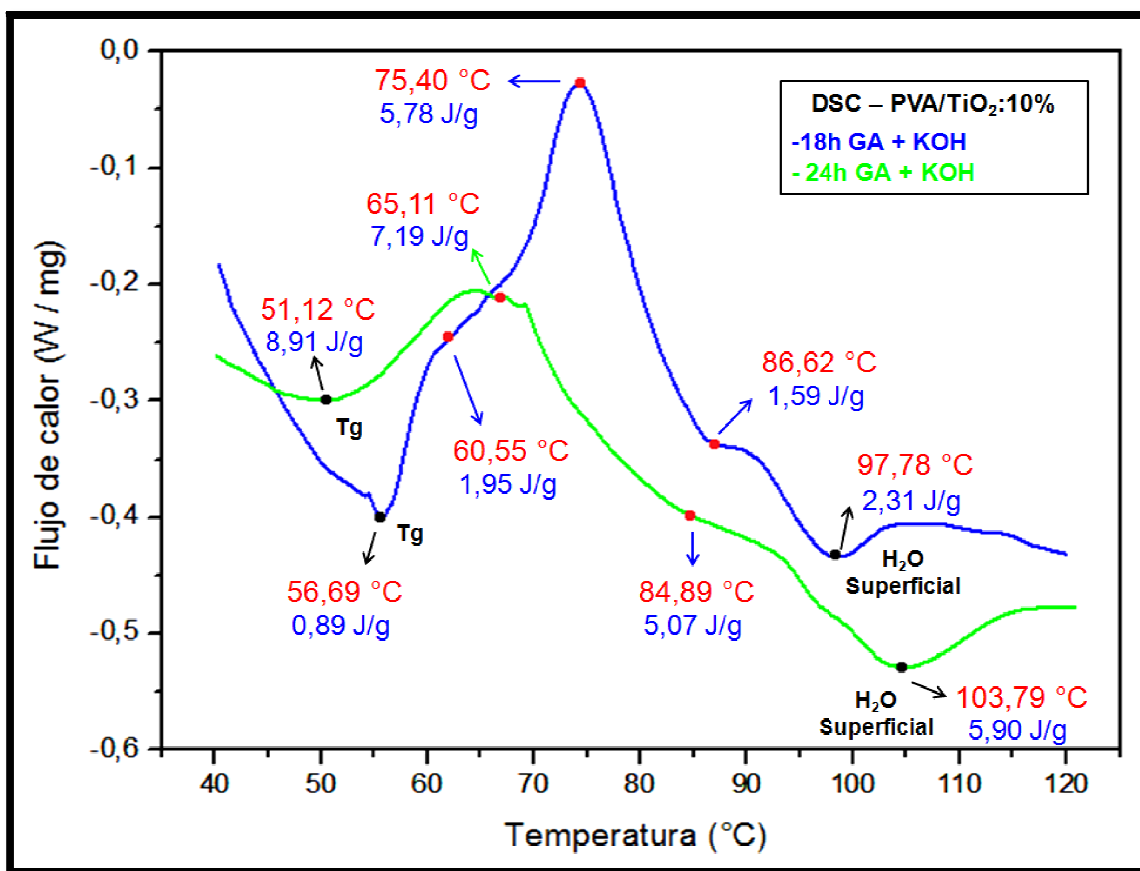
- ✓ La primera anomalía, que se presenta a una temperatura de 60,55 °C, es atribuida a un proceso exotérmico (hacia arriba) de cristalización debido al ordenamiento que experimentan las cadenas poliméricas del PVA. Este ordenamiento se logra luego de que las cadenas adquieren mayor flexibilidad como consecuencia de su paso por la transición vítrea y la energía cinética adquirida debido al incremento de la temperatura.
- ✓ Posteriormente, aparece una anomalía en 75,40 °C que corresponde a un segundo proceso endotérmico de cristalización del polímero. El hecho de que se presenten dos procesos de cristalización son explicados por el efecto “polifacético” que padecen las membranas ionizadas y expuestas al proceso de reticulación por tiempos prolongados. Según el grado de exposición que presentan las cadenas superficiales a los procesos de reticulación e ionización, son estas quienes deben tardar más cristalizarse.

- ✓ Para finalizar, se presenta una anomalía en 86,62 °C que corresponde a un proceso exotérmico de fusión leve, en la cual las cadenas poliméricas superficiales e internas recuperan su flexibilidad, es decir que abandonan el ordenamiento semi-cristalino que habían adoptado con anterioridad.

Por su parte, para la membrana ionizada y reticulada durante 24 horas, se presentan sólo dos anomalías atípicas, las cuales se explican a continuación:

- ✓ Como primera medida, la membrana padece una anomalía en 65,11 °C que corresponde a un proceso endotérmico de cristalización del polímero debido al ordenamiento que experimentan las cadenas poliméricas del PVA después de su paso por la transición vítrea.
- ✓ En segundo lugar se presenta la fusión a 84,89 °C en la que las cadenas poliméricas semi-cristalizadas recuperan su flexibilidad, es decir que adquieren una mayor energía cinética asociada con el movimiento.

Figura 68. Ampliación de los termogramas DSC de las membranas PVA/TiO₂:10% ionizadas y reticuladas durante 18 y 24 horas para bajas temperaturas.



6.3. ESTUDIOS DE IMPEDANCIA COMPLEJA

Básicamente, el objetivo principal de este proyecto consiste en elaborar electrolitos poliméricos sólidos, que cumplan con las condiciones necesarias para ser utilizados dentro de las celdas de combustible tipo PEM como medio de transporte de iones, tanto a nivel de propiedades físicas, como de costos y procesos de manufacturación.

Como es bien conocido, el PVA es un polímero aislante con excelente propiedades dieléctricas; es decir, que presenta valores de conductividad muy bajos (del orden de $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$). La adhesión de las nano-partículas del cerámico TiO_2 (en una concentración del 10%), busca desarrollar una serie de vacancias dentro de la matriz polimérica, por las cuales transitaran los iones. Es decir, que se da paso a la conductividad de iones a través de un material que inicialmente era aislante.

Por otro lado, las membranas desarrolladas de PVA/ TiO_2 :10% son sometidas a un proceso de cruzamiento de enlaces, mejor conocido como reticulación, a partir de la inmersión en una disolución de GA, HCl y Acetona. Este proceso se realiza con la finalidad de mejorar la conexión que existe entre las cadenas poliméricas y el aditamento cerámico. En algunos casos, posterior al proceso de reticulación, las membranas son expuestas a un proceso de inmersión en una disolución acuosa de KOH, el cual busca ionizar las membranas e incrementar su conductividad iónica.

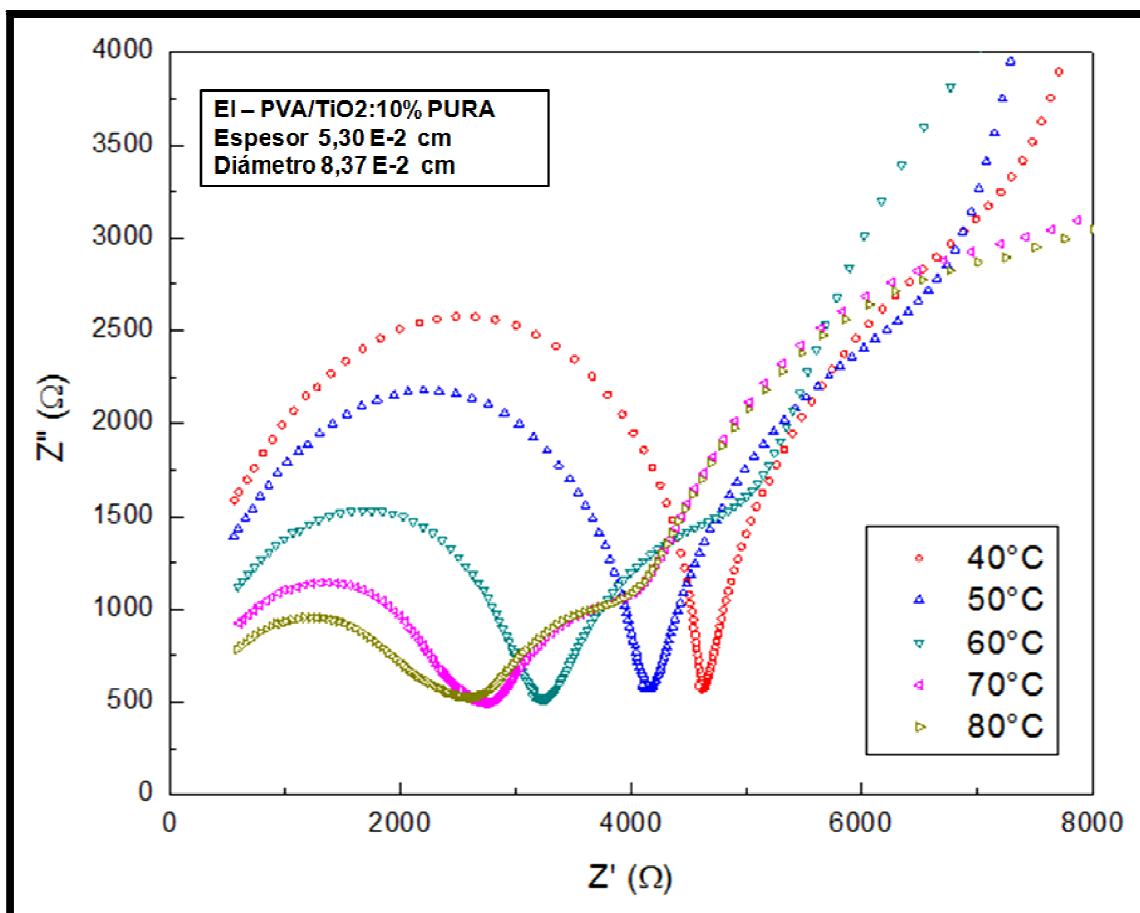
A partir de la técnica de Espectroscopía de impedancia (EI) se realizaron estudios de impedancia compleja, lo que permite evaluar el efecto que tienen los procesos de adhesión de las partículas de TiO_2 , de reticulación e ionización sobre la conductividad iónica de las membranas desarrolladas a base del PVA, donde la conductividad se calcula en función de la temperatura.

El sistema empleado para este análisis consiste de un impedancímetro de bajas frecuencias marca WAYNE KAERR de serie PRESICION IMPEDANCE ANALIZER 6420. Se utiliza también una fuente de poder Hewlett-Packard de serie 6030A de 1000W, además de un micro-voltímetro que registra valores de voltaje correspondientes a la temperatura censada por una termocupla dentro de la celda.

Las mediciones son efectuadas isotérmicamente desde la temperatura ambiente hasta los 140 °C en saltos de 10 °C, para un intervalo de frecuencias desde los 5 Hz hasta los 5 MHz y aplicando un voltaje de 0,05 V. Sin embargo, para las muestras que no han sido ionizadas en KOH, se presentan resultados sólo hasta 80°C, debido a que por encima de esta temperatura no se presentan valores de conductividad confiables. Los estudios de conductividad compleja desarrollados se presentan a continuación:

6.3.1. Conductividad iónica del compuesto PVA/TiO₂:10%. A continuación se presenta el gráfico de Niquist (Z_{im} , Z_{Re}) del sistema polimérico PVA/TiO₂:10% en estado puro para un rango de temperaturas de 40 a 80 °C. Se aprecian tres regiones definidas como función de la frecuencia: una parte con tendencia lineal en la región de altas frecuencias, y dos semicírculos para frecuencias medias y bajas (ver figura 69).

Figura 69. Diagrama de Niquist del compuesto PVA/TiO₂:10% puro para temperaturas entre 40 y 80 °C.



Es usual calcular los valores de la resistencia del bulto de la muestra por la intersección de la extrapolación del semicírculo de menor frecuencia con el eje real del diagrama de Niquist. Esta región lineal de altas frecuencias se asocia con los efectos que suceden en los electrodos bloqueadores, debido; entre otras causas, al bloqueo o a la imposibilidad de penetración de los iones en el electrodo. La parte del semicírculo, es decir la región de bajas frecuencias, se

asocia con efectos sucedidos en el volumen de la muestra⁷⁴. El semicírculo intermedio, está asociado a un segundo portador de carga; sin embargo, es el semicírculo de menor frecuencia que da cuenta de la conductividad global del compuesto, objeto de interés de este proyecto.

A partir de la extrapolación del semicírculo de bajas frecuencias con el eje real del diagrama de Niquist, se obtuvieron los valores de resistencia del sistema en función de la temperatura. Para ello, se empleó un sistema de simulación en el software Origin 8.0 empleando como base la ecuación del círculo y la dinámica de los circuitos RC. Con los valores de resistencia, además de las características geométrías de la muestra, se obtuvieron los valores de conductividad del sistema PVA/TiO₂:10% en estado puro (ver cuadro 14).

Cuadro 14. Conductividad del compuesto PVA/TiO₂:10% puro entre 40 y 80 °C.

Sistema PVA/TiO₂:10%		
Temperatura (°C)	Resistencia (Ohm)	Conductividad (S cm⁻¹)
40	4575,00	2,11E-05
50	4139,65	2,33E-05
60	3188,41	3,02E-05
70	2603,51	3,70E-05
80	2503,96	3,85E-05

A partir de los valores de conductividad del compuesto polimérico PVA/TiO₂:10%, se concluye que la adhesión de las nano-partículas del cerámico TiO₂ dentro de la matriz polimérica de PVA, transforman a este material inicialmente aislante, en un polímero conductor, incrementando así la conductividad en cuatro órdenes de magnitud, considerando que la conductividad del PVA es del orden de 10⁻⁹ Scm⁻¹.

También se observa como la conductividad del sistema se incrementa a medida que se incrementa la temperatura, es decir que entre la temperatura y la resistencia de la muestra hay una relación inversa; lo que significa que el sistema PVA/TiO₂:10% se activa térmicamente. Sin embargo, esta relación se analizará junto con las membranas reticuladas.

⁷⁴ BARSOUKOVAND, Evgenij and MACDONALD, Ross. Impedance spectroscopy theory experiment and applications. Editorial John Wiley & Sons, second edition. New Jersey (USA), 2005.

6.3.2. Conductividad iónica del compuesto PVA/TiO₂:10% + GA. A continuación se presenta el gráfico de Niquist (Z_{Im} , Z_{Re}) de cada una de las membranas poliméricas PVA/TiO₂:10% expuestas al proceso de reticulación con GA en tiempos de exposición de 18 y 24 horas para un rango de temperaturas de 30 a 80 °C (ver figuras 70 y 71). No se presentan los estudios de impedancia para la membrana reticulada por seis horas, puesto que al ser el tiempo de exposición tan corto, no hay diferencias significativas con la membrana sin reticular.

En los gráficos se aprecian nuevamente tres regiones definidas en función de la frecuencia: una parte con tendencia lineal en la región de altas frecuencias (efecto de electrodos), y dos semicírculos para frecuencias medias y bajas; donde el semicírculo de menor frecuencia expone el comportamiento conductor del bulto o compuesto.

Figura 70. Diagrama de Niquist del compuesto PVA/TiO₂:10% reticulado durante 18 horas para temperaturas entre 30 y 80 °C.

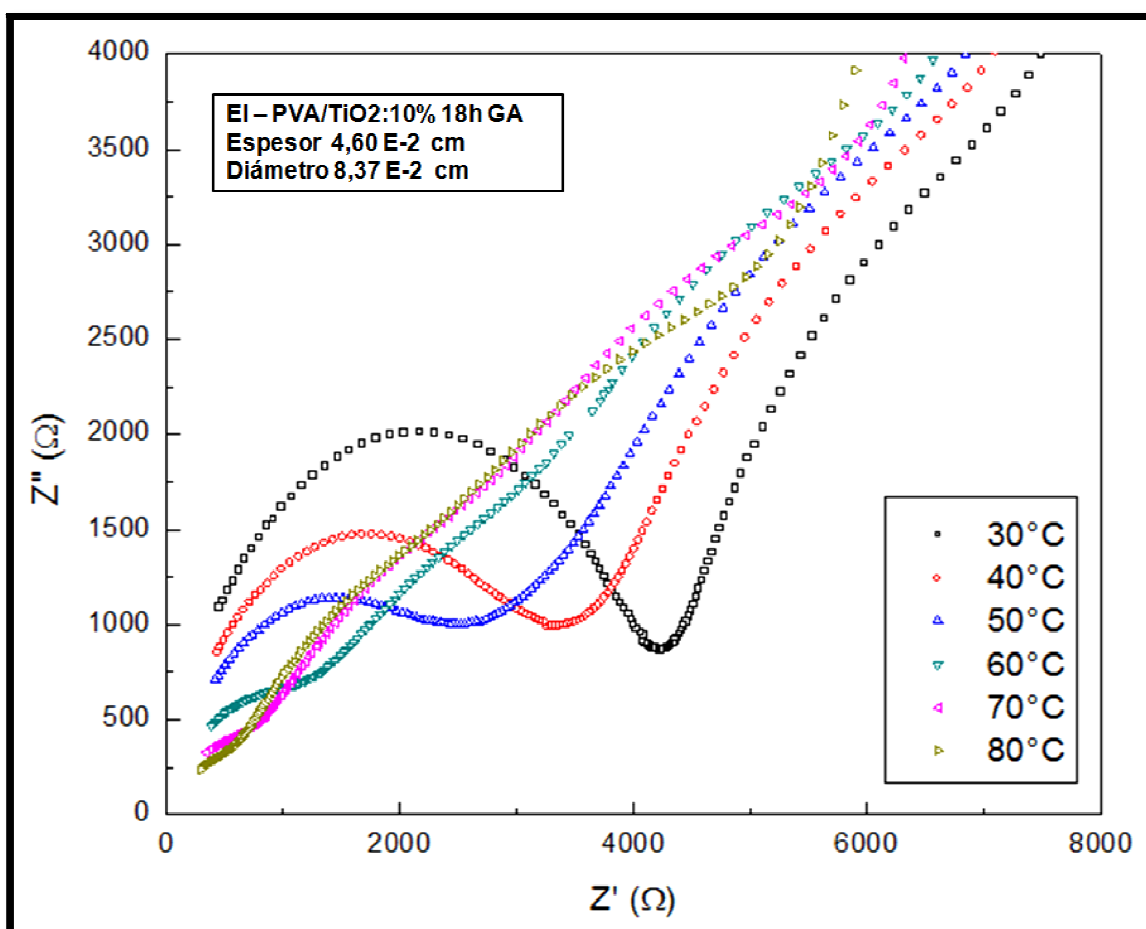
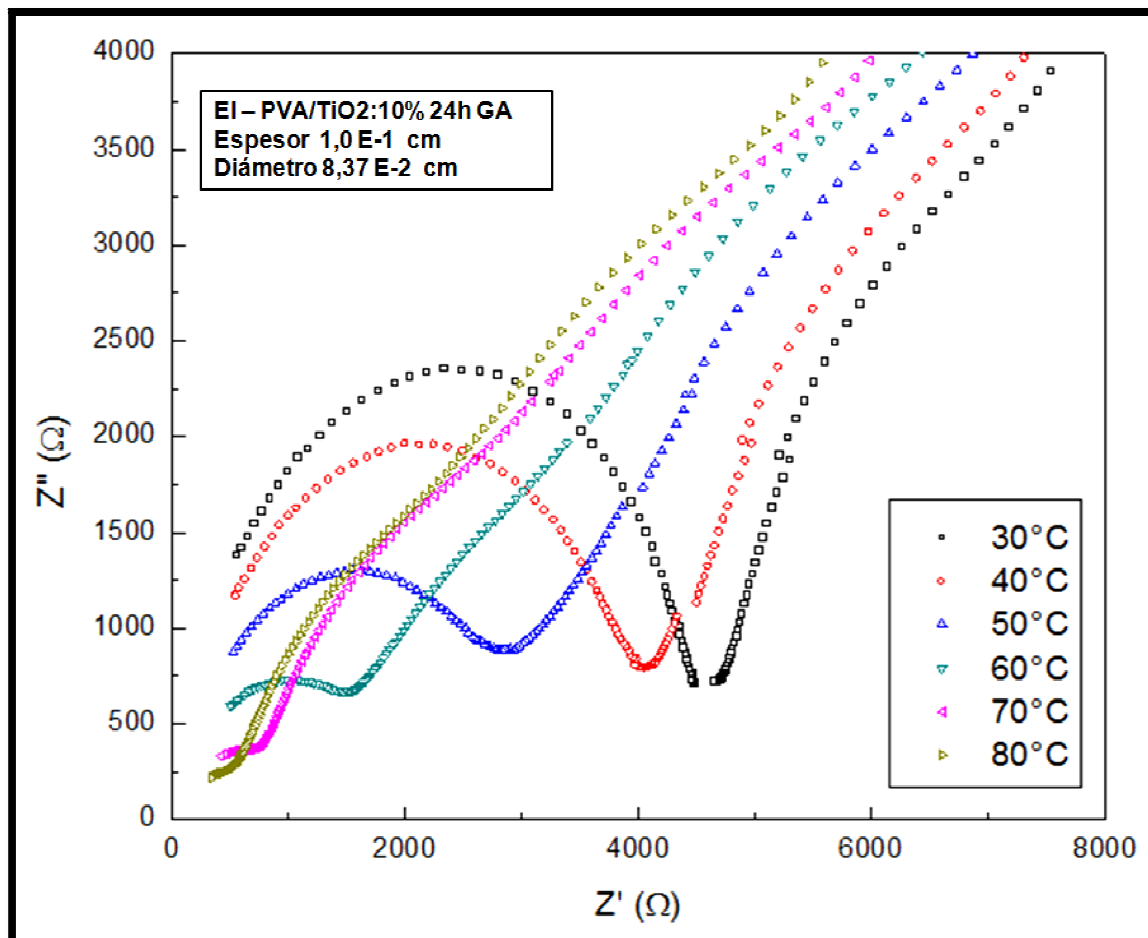


Figura 71. Diagrama de Niquist del compuesto PVA/TiO₂:10% reticulado durante 24 horas para temperaturas entre 30 y 80 °C.



En ambas figuras, se observa que el segundo semicírculo se hace menos visible en las membranas reticuladas, en comparación al compuesto puro; lo que podría significar que el proceso de reticulación interfiere con el proceso de conducción del segundo portador de carga. Igualmente se observa como a medida de que incrementa la temperatura el corte con el eje real de los gráficos es cada vez menor, es decir que la resistencia de las compositas disminuye, por lo que su conductividad iónica aumenta.

Empleando los valores de las resistencias y las dimensiones de las muestras empleadas en el estudio de impedancias, se calcularon los valores de conductividad en función de la temperatura (ver cuadro 15).

Se evidencia claramente como la conductividad de las muestras se incrementa con la temperatura, además de que el tiempo de exposición al GA mejora la

conductividad iónica, tal y como se esperaba. Puesto que el proceso de reticulación refuerza la conexión que existe entre las cadenas poliméricas del PVA y las nano-partículas del aditamento cerámico.

Cuadro 15. Conductividad de los compositos PVA/TiO₂:10% reticulados durante 18 y 24 horas entre 30 y 80 °C.

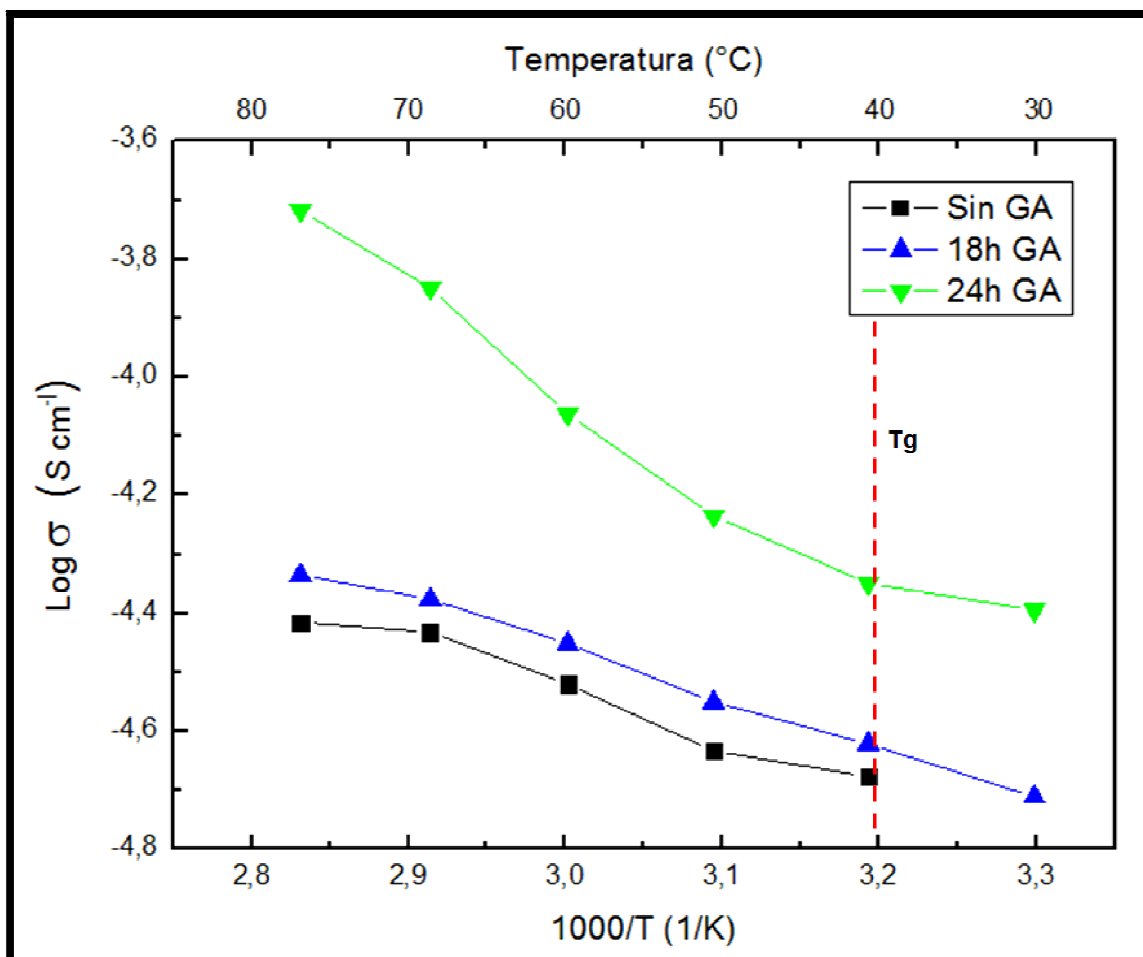
Temperatura (°C)	Sistema PVA/TiO ₂ :10% + 18h GA		Sistema PVA/TiO ₂ :10% + 24h GA	
	Resistencia (Ohm)	Conductividad (S cm ⁻¹)	Resistencia (Ohm)	Conductividad (S cm ⁻¹)
30	4296,20	1,95E-05	4326,20	4,03E-05
40	3492,93	2,39E-05	3532,93	4,48E-05
50	2967,32	2,82E-05	3017,32	5,82E-05
60	2362,99	3,54E-05	2422,99	8,66E-05
70	2187,21	3,82E-05	2257,21	1,42E-04
80	1996,64	4,19E-05	2076,64	1,92E-04

Ahora bien, se empleo el modelo de Arrhenius para explicar la relación que existe entre la temperatura y la conductividad iónica de las muestras. De esta forma, se construyo un gráfico del $\log_{10}(\sigma)$ Vs. $1000/T$, en el que se presentan los valores del composito PVA/TiO₂:10% puro y reticulado durante 18 y 24 horas (ver figura 72).

En el gráfico se aprecia que las muestras presentan un comportamiento lineal o de Arrhenius después de los 40°C, temperatura en la que se presenta la transición vítrea del polímero. De igual forma, la membrana en estado puro, no presenta un comportamiento conductor antes de los 40°C, debido a que al tener rígidas las cadenas poliméricas por no haber pasado por la transición vítrea, no permiten el movimiento de las cargas.

A partir de la teoría de Arrhenius, fue posible obtener los valores de la energía de activación para las membranas puras y reticuladas durante 18 y 24 horas, respectivamente. Para ello se ajustaron linealmente las gráficas para éstas membranas en temperaturas entre 40 y 80 °C (ver figura 73) con un coeficiente de correlación cercano al 0,98. Igualmente se presenta un cuadro que resume los parámetros del ajuste lineal y los valores de la energía de activación para cada una de las membranas analizadas (ver cuadro 16).

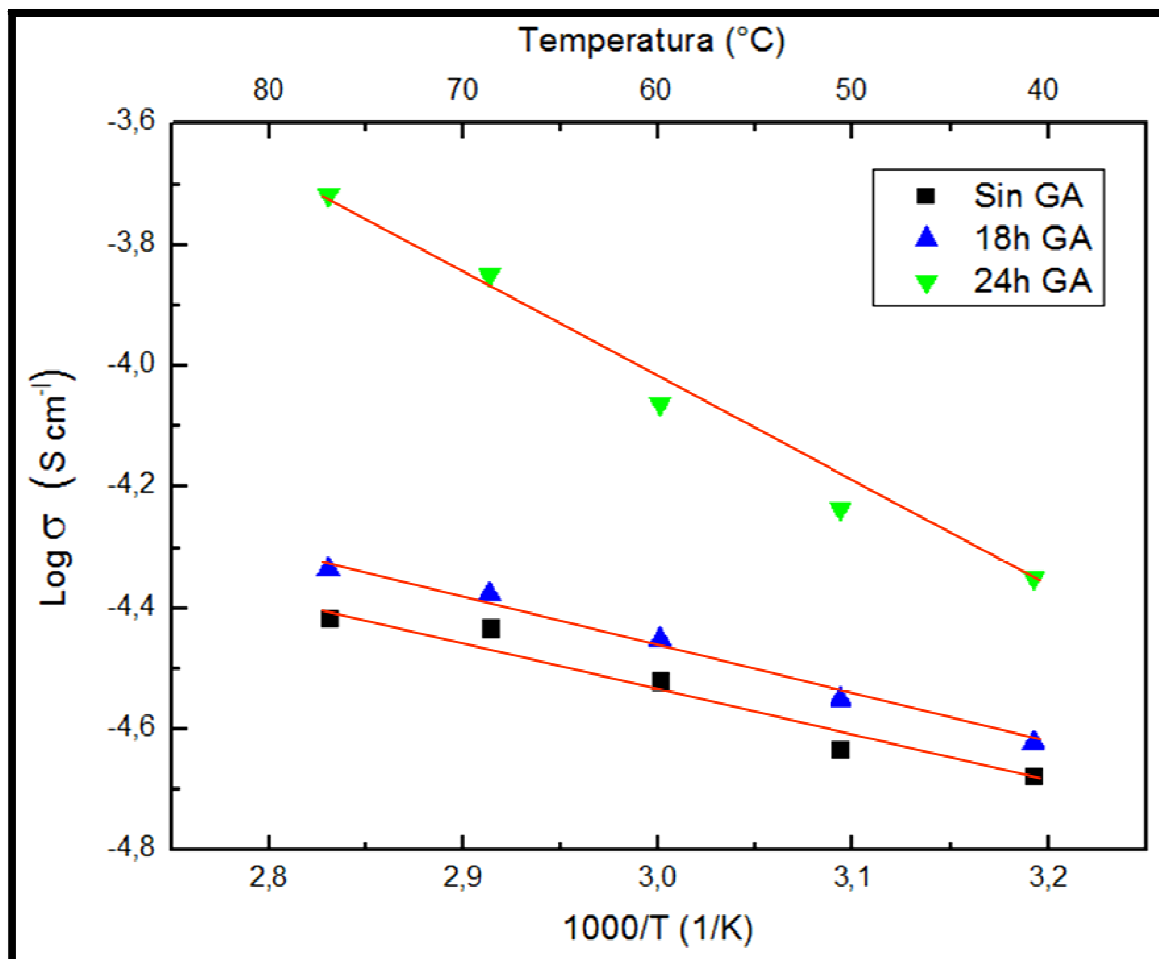
Figura 72. Log. Conductividad Vs. $1000/T$ para el sistema PVA/TiO₂:10% puro y reticulado durante 18 y 24 horas.



Cuadro 16. Modelo de Arrhenius para las membranas pura y reticuladas por 18 y 24 horas.

Parámetros del ajuste	PVA/TiO ₂ :10% + Sin GA	Sistema PVA/TiO ₂ :10% + 18h GA	Sistema PVA/TiO ₂ :10% + 24h GA
Intercepto	-2,1189	-1,9794	1,4304
Pendiente	-0,8036	-0,8272	-1,82
Energía de activación	1850,36	1904,70	4190,71

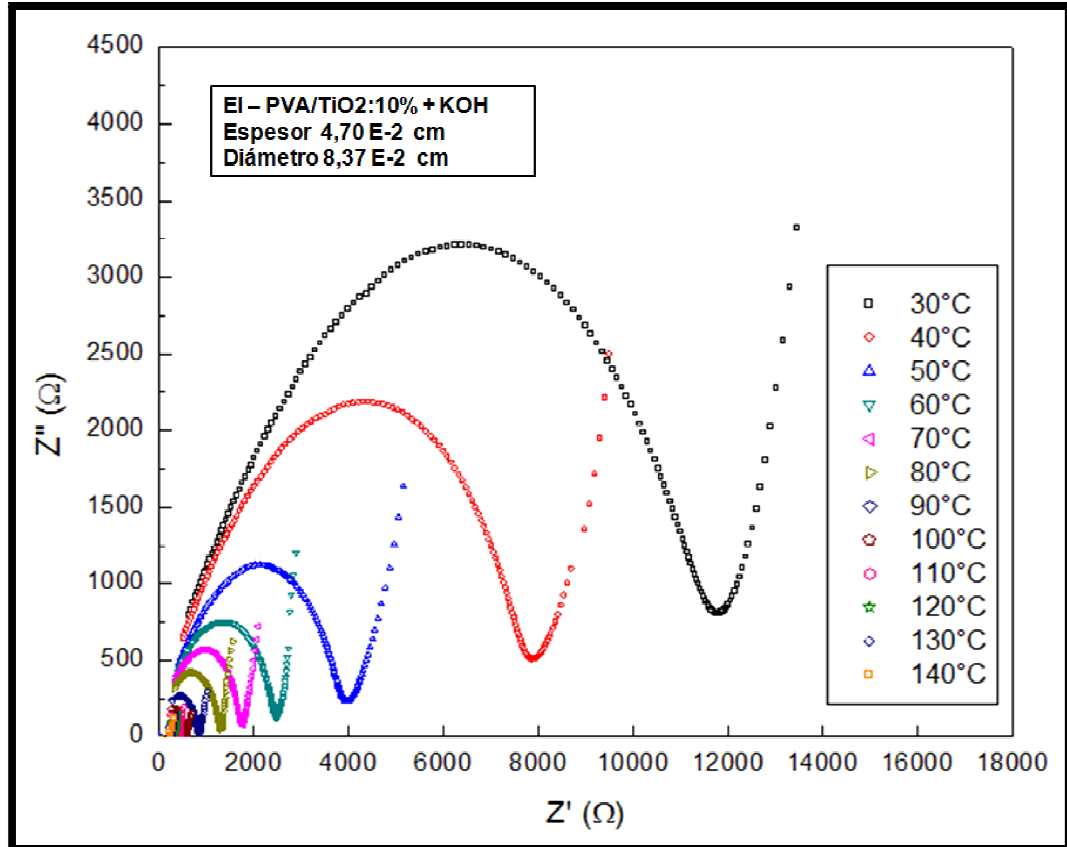
Figura 73. Ajuste de Arrhenius para el sistema PVA/TiO₂:10% puro y reticulado durante 18 y 24 horas.



6.3.3. Conductividad iónica del PVA/TiO₂:10% y PVA/TiO₂:10% + GA + KOH.

A continuación se presentan los gráficos de Niquist (Z_{lm} , Z_{Re}) para cada una de las membranas poliméricas PVA/TiO₂:10% pura y expuestas al proceso de reticulación con GA para tiempos de 18 y 24 horas; las cuales han pasado por el proceso de ionización en KOH durante 24 horas para un rango de temperaturas de 30 a 130 °C (ver figuras 74, 75 y 76). No se presentan los estudios de impedancia para la membrana reticulada por seis horas, puesto que al ser el tiempo de exposición tan corto, observamos que no hay diferencias significativas con la membrana sin reticular.

Figura 74. Diagrama de Niquist del compuesto PVA/TiO₂:10% ionizado en KOH para temperaturas entre 30 y 140 °C.



En los gráficos se aprecian nuevamente tres regiones definidas en función de la frecuencia: una parte con tendencia lineal en la región de altas frecuencias (efecto de electrodos), y dos o tres semicírculos para frecuencias medias y bajas; donde el semicírculo de menor frecuencia expone el comportamiento conductor del bulto o de la membrana como un todo.

Se observa como a medida que se incrementa la temperatura de las membranas ionizadas, el corte con el eje real de los semi-círculos es cada vez menor, es decir que la resistencia de las compositas disminuye.

Empleando los valores de las resistencias y las dimensiones de las muestras empleadas en el estudio, se calcularon los valores de conductividad en función de la temperatura (ver cuadro 17).

Figura 75. Diagrama de Niquist del compuesto PVA/TiO₂:10% reticulado por 18 horas e ionizado en KOH para temperaturas entre 30 y 140 °C.

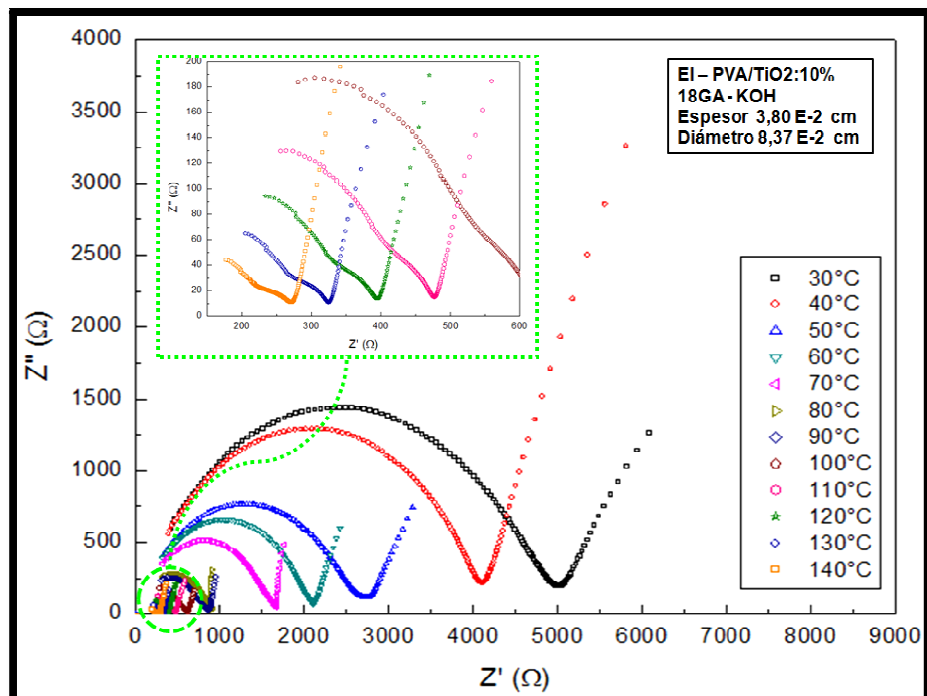
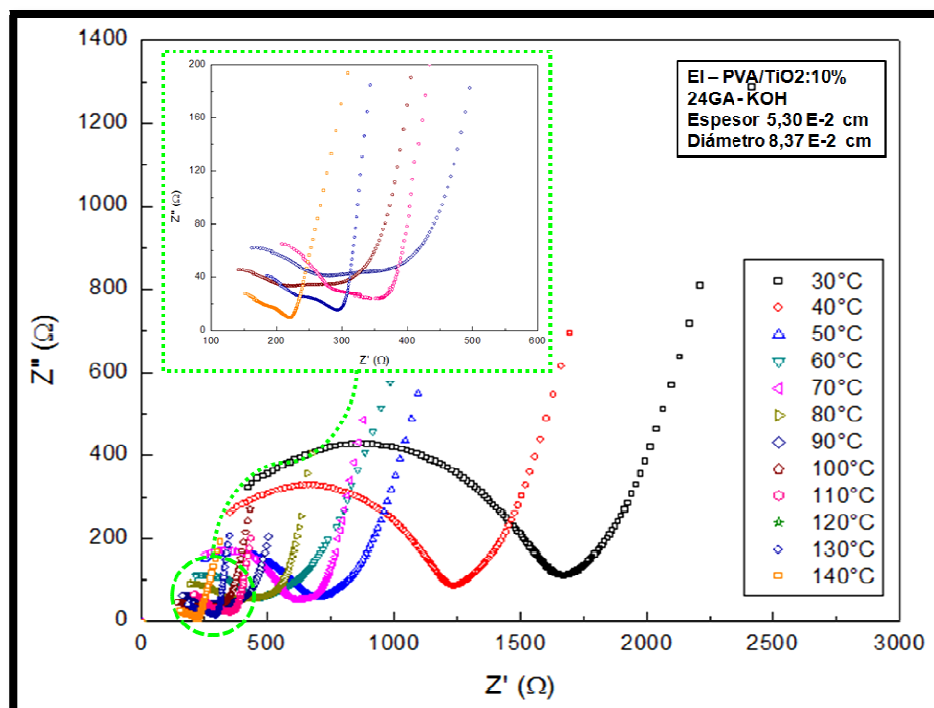


Figura 76. Diagrama de Niquist del compuesto PVA/TiO₂:10% reticulado por 24 horas e ionizado en KOH para temperaturas entre 30 y 140 °C.



Cuadro 17. Conductividad de los composites ionizados en KOH - PVA/TiO₂:10% puro y reticulados durante 18 y 24 horas entre 30 y 140 °C .

Temperatura (°C)	Sistema PVA/TiO ₂ :10% Sin GA + KOH		Sistema PVA/TiO ₂ :10% 18h GA + KOH		Sistema PVA/TiO ₂ :10% 24h GA + KOH	
	Resistencia (Ohm)	Conductividad (S cm ⁻¹)	Resistencia (Ohm)	Conductividad (S cm ⁻¹)	Resistencia (Ohm)	Conductividad (S cm ⁻¹)
30	12204,00	7,03E-03	4976,70	1,04E-02	4962,70	1,20E-02
40	8169,50	8,36E-03	4165,30	1,12E-02	4166,00	1,29E-02
50	4044,30	1,14E-02		--		--
60	2520,30	1,39E-02	2092,70	1,51E-02	2093,70	1,75E-02
70	1763,90	1,63E-02	1646,90	1,68E-02	1648,10	1,94E-02
80	1277,20	1,87E-02	914,14	2,17E-02	917,61	2,50E-02
90	821,48	2,27E-02	806,09	2,29E-02	802,42	2,65E-02
100	576,29	2,65E-02	563,04	2,67E-02	567,13	3,08E-02
110	442,32	2,97E-02	440,56	2,97E-02	440,56	3,44E-02
120	330,65	3,37E-02	364,10	3,23E-02	361,99	3,74E-02
130	266,62	3,70E-02	306,64	3,48E-02	303,72	4,04E-02
140	208,53	4,11E-02	257,70	3,75E-02	256,77	4,34E-02

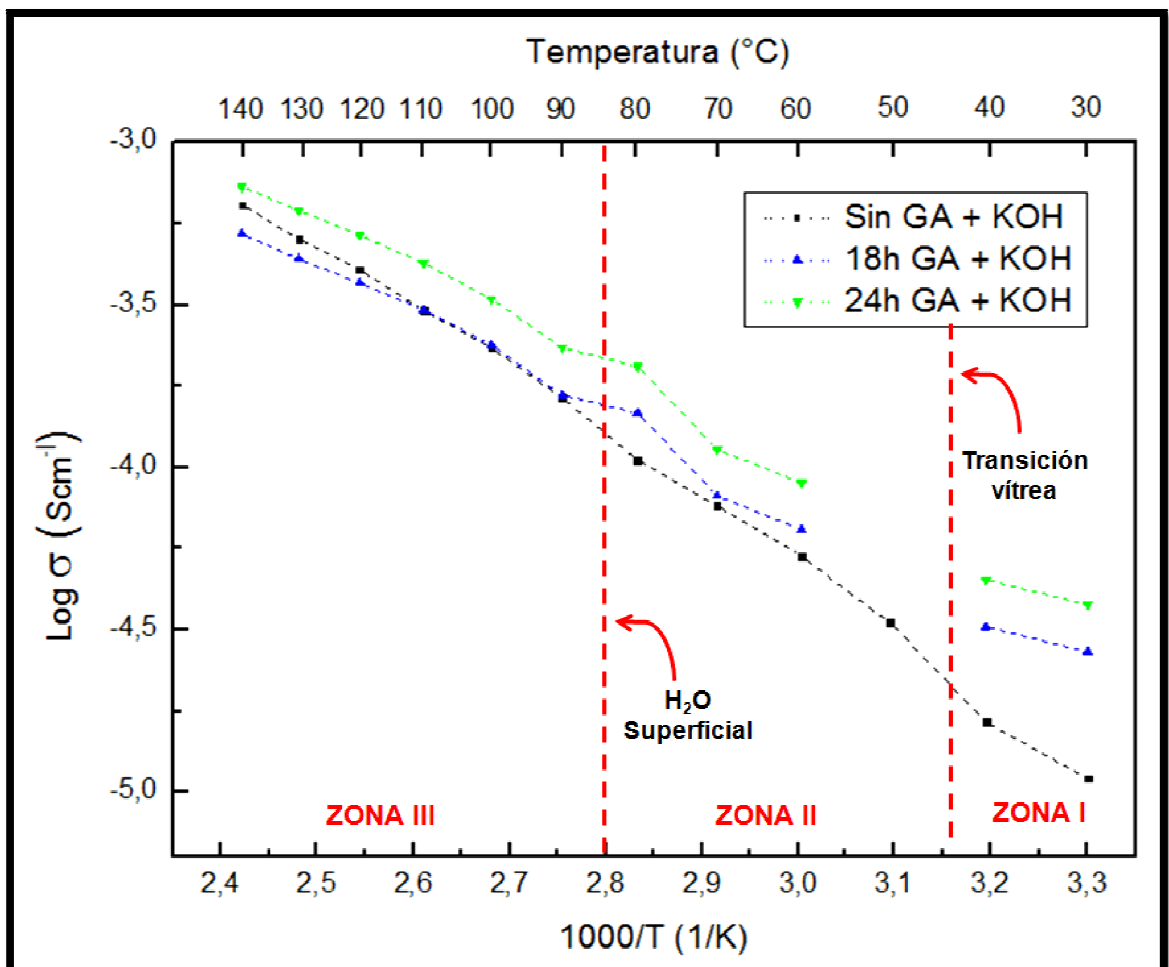
Efectivamente se muestra como la conductividad iónica de las membranas tiene una fuerte relación directa con la temperatura, puesto que a medida que se incrementa la temperatura, la resistencia de las membranas disminuye. Para las membranas ionizadas y reticuladas durante 18 y 24 horas no fue posible obtener valores de conductividad confiables para a 50 °C, debido a que el gráfico de frecuencias real vs. Imaginaria, no genero un semi-circulo bien definido.

Aunque es evidente que hay una relación directa entre la conducción iónica de las membranas ionizadas con la temperatura, se empleo el modelo de conducción de Arrhenius para explicar claramente dicha relación. De esta forma, se construyo un gráfico del $\log_{10}(\sigma)$ Vs. $1000/T$, para los sistemas PVA/TiO₂:10% puro y reticulado durante 18 y 24 horas, los cuales fueron sometidos a un proceso de ionización con KHO durante 24 horas (ver figura 77).

En el gráfico se aprecia que las muestras ionizadas manifiestan tres comportamientos conductores diferentes en relación a la temperatura, los cuales han permitido dividir la figura en tres zonas: la primera zona para temperaturas entre los 30 y los 40°C, en la cual las membranas tienen un gran contenido de agua superficial a causa del proceso de ionización, y donde las cadenas poliméricas están rígidas debido al proceso de reticulación; la segunda zona para temperaturas entre los 50 y los 80°C, donde las membranas han pasado ya por la

transición vítrea por lo que las cadenas poliméricas son más flexibles facilitando el movimiento de las cargas, es decir que se mejora la conducción iónica; y para finalizar, una última zona para temperaturas entre los 90 y los 140 °C, donde las membranas liberan el agua superficial, por lo que la razón a la que varía la conductividad con la temperatura disminuye un poco a causa de la pérdida de agua, sin embargo la conductividad iónica sigue incrementando a causa de la activación térmica del compuesto.

Figura 77. Log. Conductividad Vs. 1000/T para los sistemas ionizados PVATiO₂:10% puro y reticulado durante 18 y 24 horas.



A partir del gráfico anterior, se concluye que la transición vítrea y la liberación de agua superficial, los cuales son procesos que están directamente asociados a la temperatura, influyen considerablemente en la relación entre la conductividad y la temperatura.

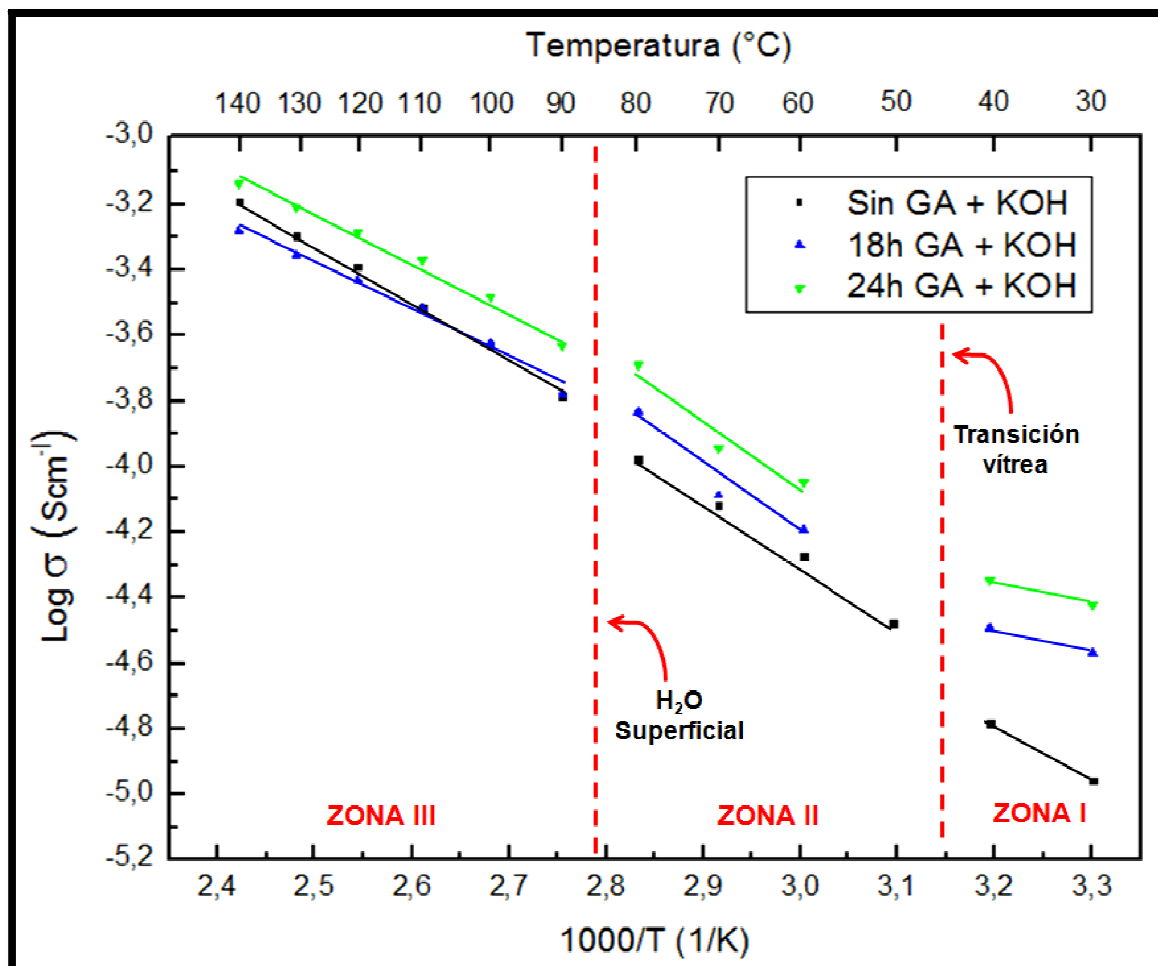
Consecuentemente con lo anterior, la energía de activación de las membranas en estudio, se calculo para cada una de las zonas térmicas establecidas. A partir de la teoría de Arrhenius, fue posible obtener los valores de la energía de activación para las membranas ionizadas, pura y reticuladas durante 18 y 24 horas, respectivamente. Para ello se ajustaron linealmente las gráficas para éstas membranas en cada una de las zonas térmicas (ver figura 78) con un coeficiente de correlación entre el 0,96 y el 0,98. Igualmente se presenta un cuadro que resume los parámetros del ajuste lineal y los valores de la energía de activación para cada una de las membranas y las zonas analizadas (ver cuadro 18).

Cuadro 18. Modelo de Arrhenius para las membranas ionizadas, pura y reticuladas por 18 y 24 horas.

	Parámetros del ajuste	PVA/TiO ₂ :10% Sin GA	Sistema PVA/TiO ₂ :10% 18h GA	Sistema PVA/TiO ₂ :10% 24h GA
Zona I (30 - 40 °C)	Intercepto	0,4979	-2,1493	-2,0443
	Pendiente	-1,6532	-0,733	-0,7207
	Correlación	--	--	--
	Energía de activación	3806,64	1687,80	1659,47
Zona II (50 - 80 °C)	Intercepto	1,5173	2,2824	2,4009
	Pendiente	-1,9315	-2,2298	-2,2209
	Correlación	0,99	0,93	0,93
	Energía de activación	4447,45	5134,31	5113,81
Zona III (90 - 140 °C)	Intercepto	0,2263	0,9252	0,3964
	Pendiente	-1,4423	-1,699	-1,4518
	Correlación	0,98	0,99	0,98
	Energía de activación	3321,02	3912,09	3342,90

Nota: No se presentan los valores del coeficiente de correlación del ajuste lineal para las membranas ionizadas en la Zona I (30 – 40 °C), debido a que existen tan sólo dos puntos, por lo que la confiabilidad de los parámetros del ajuste es incierta.

Figura 78. Ajuste de Arrhenius para el sistema ionizado PVA/TiO₂:10% puro y reticulado durante 18 y 24 horas.



A partir del modelo de Arrhenius (ver cuadro 18 y figura 78), se observa que el sistema PVA/TiO₂:10% ionizado en KOH durante 24 en las **Zonas I y II**, a medida de que incrementa el tiempo de exposición al GA de las membranas ionizadas en KOH, presentan una mayor conductividad iónica, al igual que ocurre con las membranas sin ionizar (ver figura 73 y cuadro 16). Esto significa que efectivamente el proceso de reticulación incrementa la conductividad del sistema, puesto que refuerza la conexión entre la matriz polimérica y el aditamento cerámico; así como también mejora la conductividad en el proceso de ionización por 24 horas en KOH, ya que dota el sistema de cargas móviles, las cuales pueden transitar por las vacancias de las membranas.

Sin embargo, a partir de los 110 $^{\circ}\text{C}$ de la **Zona III**, la membrana ionizada y reticulada durante 18 horas presenta una conductividad menor que la membrana ionizada sin reticular, hecho que probablemente se explica a causa de la falta de

homogeneidad que manifestaron las membranas expuestas a los procesos de ionización y reticulación (ver estudios de TG y de DSC).

Para finalizar se debe destacar la efectividad de los procesos de reticulación e ionización para mejorar la conductividad iónica del composito polimérico PVA/TiO₂:10%, puesto que de todas las membranas analizadas, la mayor conductividad iónica fue obtenida de la membrana reticulada e ionizada por 24 horas, la cual tiene un valor de $4,34 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$.

6.4. PVA/TiO₂:10% Vs. SPEs COMERCIALES

Hasta ahora se han desarrollado una serie de técnicas que permiten caracterizar las diferentes membranas poliméricas PVA/TiO₂:10% elaboradas, a nivel de estabilidad térmica, comportamiento térmico y conductor; tales como TG, DSC e IE. Se han analizado también los efectos que tienen los procesos de reticulación con GA e ionización en KOH sobre las propiedades térmicas y eléctricas de los compositos elaborados.

Tomando en cuenta que uno de los objetivos fundamentales de este proyecto consiste en evaluar la posibilidad de modificar una celda de combustible tipo PEM a partir de la síntesis del nuevo electrolito polimérico PVA/TiO₂:10%, es necesario establecer en un contexto funcional cual es la capacidad de este nuevo composito para sustituir los electrolitos poliméricos que se encuentran disponibles en el mercado; no solo a nivel de propiedades físicas; sino también en relación a los costos de producción y al proceso de manufacturación.

Actualmente, los electrolitos poliméricos de las PEMFC comerciales son elaboradas de NafionTM (ver figura 79), el cual es un compuesto a base de Teflón que ha sido dopado con el grupo ácido sulfónico (-SO₃H) mediante enlaces covalentes. Los electrolitos de Nafion empleados en las celdas se caracterizan por tener un espesor de 25,4 micras aproximadamente, una conductividad iónica⁷⁵ de $0,1 \text{ Scm}^{-1}$ y una temperatura máxima de operación de hasta 190 °C⁷⁶.

Ahora bien, de todas las membranas analizadas en este proyecto, el composito PVA/TiO₂:10% reticulado en GA por 24 horas e ionizada en KOH durante 24 horas, fue la que presento las mejores propiedades de conducción. Por tal motivo, se decidió utilizar el sistema PVA/TiO₂:10% + 24h GA + 24h KOH para compararlo con las actuales membranas comerciales de las PEMFC (Nafion).

⁷⁵ ZAWODZINSKI, Thomas A; SPRINGER, Jr. and URIBE, Shimshon. Characterization of polymer electrolytes for fuel cell applications Solid State Ionics, Volume 60, Issues 1-3, March 1993, Pages 199-211.

⁷⁶ DUPONT. DuPont Fuel Cells [On line], Electrochem INC. Consultado el 19 de Marzo de 2010. Disponible en: <http://fuelcell.com/techsheets/Nafion%201135%20115%20117.pdf>.

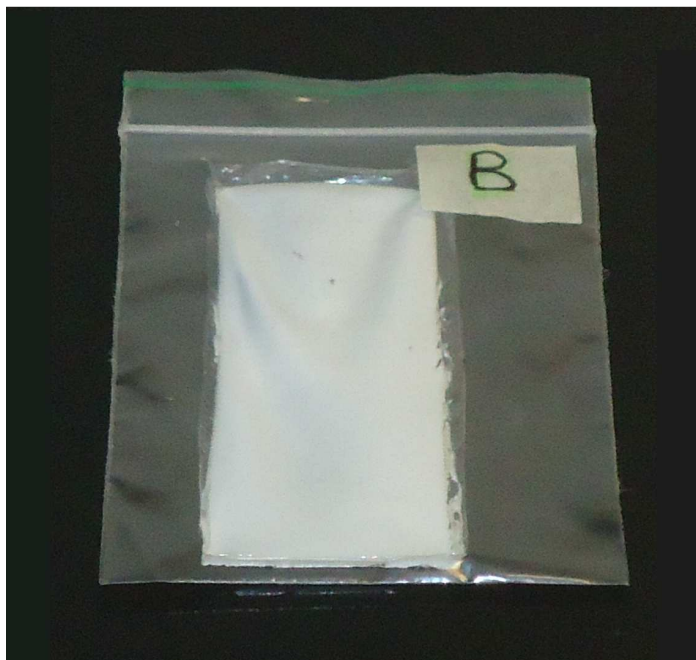
Figura 79. Membrana de Nafión (Electrochem, INC).



Fuente: ELECTROCHEM INC. Membrane [En línea], Electrochem INC. Consultado el 27 de Marzo de 2011. Disponible en: <http://fuelcell.com/membrane.aspx>.

6.4.1. Caracterización física. Las membranas poliméricas PVA/TiO₂:10% + 24h GA + 24h KOH elaboradas, presentan una textura homogénea, estable y flexible; además de un espesor cercano a los 0,5mm, por lo que perfectamente pueden desarrollarse MEAs con este sistema como electrolito.

Figura 80. Composito polimérico PVA/TiO₂:10% + 24h GA + 24h KOH.



A partir de los estudios de TG y de DSC, se determinó que el compuesto PVA/TiO₂:10% + 24h GA + 24h KOH tiene una temperatura de operación hasta los 200°C (ver figura 80), temperatura en la que se presenta la fusión de la matriz polimérica luego de una liberación de agua estructural, la cual tiene lugar en los 197°C, aproximadamente. Tomando en cuenta que las celdas de combustible tipo PEM operan a bajas temperaturas (entre 40 y 90 °C), el electrolito elaborado manifiesta un excelente rendimiento térmico para la aplicación como electrolito polimérico en las PEMFCs, superando así las membranas de Nafion, las cuales operan hasta 190 °C.

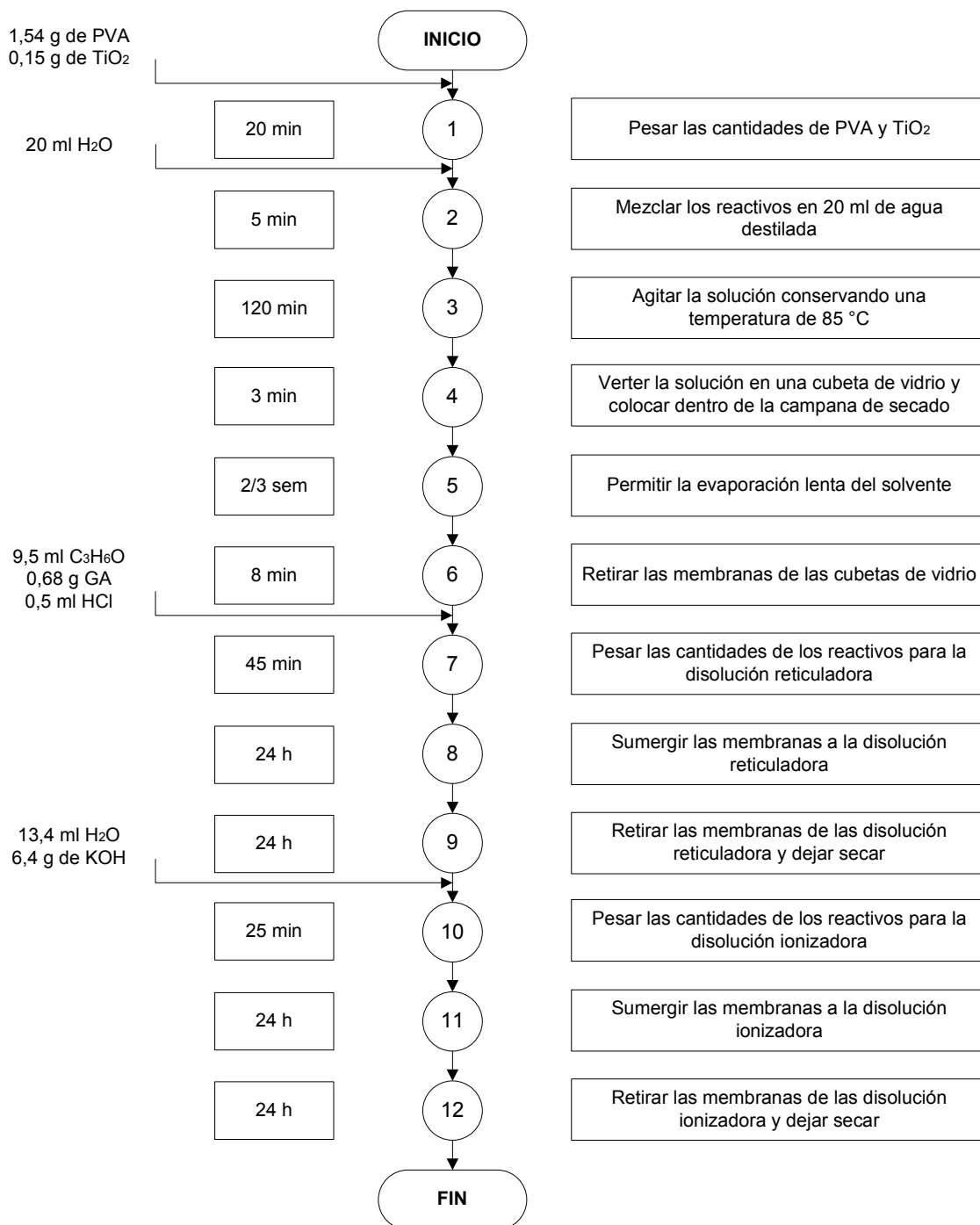
En relación a las propiedades de conducción, las celdas de combustible de intercambio protónico requieren conductividades máximas de 10⁻⁴ Scm⁻¹. El Nafion, que hasta la actualidad representa el material comercial y común para el desarrollo de SPEs para PEMFC, presenta conductividades de hasta 10⁻¹ Scm⁻¹ a temperatura ambiente (25°C). Por su parte, las membranas PVA/TiO₂:10% + 24h GA + 24h KOH exhiben una conductividad de 10⁻² Scm⁻¹ a la misma temperatura, la cual; aunque no es superior a la del Nafion, es muy buena para el desarrollo de electrolitos para celdas PEM.

En síntesis, a nivel de propiedades físicas, rendimiento térmico y propiedades de conducción, las membranas elaboradas a base de PVA, dopadas con TiO₂ (para una concentración del 10%), reticuladas en GA durante 24 horas y expuestas por 24 horas a una disolución de KOH, son un excelente candidato para el desarrollo de electrolitos poliméricos con aplicación en celdas de combustible tipo PEM.

6.4.2. Proceso de manufacturación. El proceso de síntesis del compuesto polimérico PVA/TiO₂:10% empleado se denomina *evaporación lenta del solvente*, el cual consiste en la mezcla de los reactivos en una disolución acuosa, y luego de una constante agitación con un programa de calentamiento controlado, se deja secar el solvente (H₂O) lentamente a temperatura ambiente (ver figura 81). Entre las ventajas más importantes de este método están la posibilidad de controlar el espesor y el área de las membranas a partir de las cantidades que se preparan y los recipientes usados en el secado, así como también la posibilidad de la producción en masa de membranas poliméricas de gran tamaño.

Según el cursograma sinóptico que describe el proceso de manufacturación de las membranas poliméricas (ver figura 81), se requiere de aproximadamente 15 días para elaborar las membranas; de los cuales, se requiere de la presencia de mano de obra el 40% del tiempo (el tiempo equivalente a 6 días), puesto que los procesos de secado, no requieren de la intervención humana.

Figura 81. Proceso de elaboración del compuesto PVA/TiO₂:10% + 24h GA + 24h KOH.



Nota: este proceso describe la fabricación del compuesto PVA/TiO₂:10% + 24h GA + 24h KOH para obtener membranas poliméricas de 25 micras de espesor y un área de 900 cm².

6.4.3. Costos de producción. Para determinar los costos de producción del composito polimérico sólido PVA/TiO₂:10% + 24h GA + 24h KOH se sólo se tendrán en cuenta las materias primas y la mano de obra requerida para la fabricación de los electrolitos. Los costos se determinaron para la manufacturación del composito PVA/TiO₂:10% + 24h GA + 24h KOH con 25 micras de espesor y un área de 900 cm², para los costos de mano de obra se toma como base el SMMLV actual.

Los costos de la materia prima, fueron calculador para la elaboración de una membrana polimérica a base de PVA/TiO₂:10%, reticulada e ionizada durante 24 horas (ver cuadro 19). La membrana obtenida cuenta un área total de 900 cm² (30x30 cm) y un espesor de 25 micras. Según los cálculos realizados, se determinó que una membrana polimérica con las características mencionadas tiene un costo total de materia prima de \$5.365,16.

Cuadro 19. Costos de la materia prima para la elaboración de las membranas poliméricas.

Compuesto	Unidades de medida	Costo unitario	Unidades requeridas	Costo total
Alcohol polivinílico (PVA)	Gramos (g)	\$ 1.697,08	1,54	\$ 2.619,59
Dióxido de titanio (TiO ₂)	Gramos (g)	\$ 8.184,96	0,15	\$ 1.263,42
Agua destilada	Mililitros (ml)	\$ 8,00	33,4	\$ 267,20
Glutaraldehído (GA)	Gramos (g)	\$ 40,00	0,68	\$ 27,28
Acido clorhídrico (HCl)	Mililitros (ml)	\$ 62,64	0,5	\$ 31,32
Acetona (C ₃ H ₆ O)	Mililitros (ml)	\$ 70,76	9,5	\$ 672,22
Hidróxido de potasio (KOH)	Gramos (g)	\$ 74,24	6,4	\$ 475,14
Costo total MP				\$ 5.356,16

Según las etapas y tiempos de fabricación del composito, una persona en un mes puede realizar hasta cinco membranas poliméricas, lo que significa que los costos de mano de obra de un electrolito están cercanos a \$130.000. Finalmente, una membrana polimérica del tipo PVA/TiO₂:10% + 24h GA + 24h KOH tiene un costo aproximado de \$135.000; el cual es un valor muy inferior a las membranas comerciales, las cuales oscilan entre \$500.000 y \$600.000.

7. CONCLUSIONES

Con la finalidad de contribuir con la comunidad científica internacional en relación al desarrollo de nuevos SPEs con aplicación en celdas de combustible tipo PEM para la generación de energía renovable, se prepararon membranas poliméricas a partir del compuesto Polyvinyl Alcohol (PVA) y dióxido de titanio (TiO_2) en una concentración del 10% del relleno cerámico en relación de la matriz polimérica, a partir del método de evaporación lenta del solvente. Las membranas obtenidas presentaron una textura uniforme y estable, con espesores entre 0,2 y 1 mm. Los reactivos Glutaraldehído (GA) e Hidróxido de potasio (KOH) fueron usados como agente enlazador y agente activador del proceso de conducción, respectivamente.

La dispersión de las nanopartículas de TiO_2 dentro de la matriz polimérica de PVA dio origen a un compuesto polimérico con una buena estabilidad térmica, llevando su temperatura de operación de los 224 a los 264 °C, tal y como lo muestran los estudios de TG y de DSC desarrollados. Básicamente, la agregación del relleno cerámico mejora la estabilidad térmica del PVA, puesto que éste actúa como una capa plastificante que protegen las cadenas poliméricas del flujo de calor; sin embargo, el compuesto conserva sus propiedades poliméricas, como por ejemplo la transición vítrea, la cual es importante para la movilidad iónica.

Como es bien conocido, el PVA es un polímero aislante con excelente propiedades dieléctricas; es decir, que presenta valores de conductividad muy bajos (del orden de 10^{-9} Scm^{-1}). La adhesión de las nano-partículas del cerámico TiO_2 (en una concentración del 10%), desarrolla una serie de vacancias o defectos de red dentro de la matriz polimérica, por las cuales transitan los iones. Es decir, que se da paso a la conductividad iónica de un material que inicialmente era aislante. De esta forma, el compuesto polimérico PVA/ TiO_2 :10% exhibe una conductividad del orden de 10^{-5} Scm^{-1} , mejorando así en cuatro órdenes de magnitud.

Cuando el compuesto polimérico PVA/ TiO_2 :10% es sometido a un proceso de reticulación mediante la inmersión en una disolución a base de Glutaraldehído (GA), Ácido clorhídrico (HCl) y Acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), las cadenas poliméricas forman una red tridimensional espacial rígida con las nanopartículas TiO_2 , lo que macroscópicamente puede entenderse como una sola molécula gigantesca, por lo que la movilidad de las cadenas y los grados de libertad de rotación de los enlaces es mucho menor. O dicho de otra forma, transforma el compuesto en un material termoestable, cuando originalmente era termoplástico. Los efectos del GA en las membranas poliméricas se traducen en la pérdida de la transición vítrea, la

reducción de su temperatura de operación (cercana a los 180°C para las membranas reticuladas durante 24 horas), una mayor inercia al proceso de degradación polimérica y un mejoramiento de la conductividad iónica (del orden de 10^{-4} Scm^{-1} para la membrana reticulada por 24 horas a 80 °C).

Si el sistema PVA/TiO₂:10% + GA se expone a un proceso de ionización en una disolución acuosa de KOH, la hidratación hace que las cadenas poliméricas recuperen de nuevo la movilidad, es decir que reaparece la transición vítrea del polímero transformando nuevamente el composito en un material termoplástico, por lo que incrementa la temperatura de operación de las membranas (cercana a los 200°C para las membranas reticuladas durante 24 horas). Por otro lado, las cadenas poliméricas del sistema interactúan fuertemente con el grupo hidroxilo (OH⁻), permitiendo así que los iones cargados transiten más fácilmente por las vacancias de la matriz. De esta forma, se obtienen conductividades de hasta 10^{-2} Scm^{-1} , como es el caso del composito PVA/TiO₂:10% + 24h GA + 24h KOH.

Hasta ahora, se ha demostrado que a nivel de rendimiento térmico y de propiedades de conducción, el composito polimérico PVA/TiO₂:10% es apto para el desarrollo de SPEs con aplicación en celdas de combustible tipo PEM. Tomando en cuenta que el *proceso de elaboración lenta del solvente* permite obtener económicas membranas poliméricas (con un costo aproximado de \$135.000), de fácil manufacturación, de producción en masa y con dimensiones físicas controlables (como lo son el espesor y el área); el composito polimérico PVA/TiO₂:10% reticulado e ionizado es un excelente candidato para la fabricación de electrolitos poliméricos para PEMFC.

8. RECOMENDACIONES

Las membranas preparadas y caracterizadas presentaron espesores entre 0,2 y 1 mm con una masa total de dos gramos y un área de 50cm². Se recomienda elaborar y caracterizar composites de menor aspersor (de al menos 25 micras), las cuales se obtienen al sintetizar 1,6g en un área de 900 cm². Se espera que la disminución del espesor incremente las medidas de conductividad y facilite la aplicación de los electrolitos dentro de las PEMFCs.

En los estudios de TG y de DSC se dio explicación a las anomalías presentadas en los termogramas recurriendo a la bibliografía y al análisis lógico de los resultados obtenidos. Con la finalidad de corroborar las explicaciones dadas, se deben realizar estudios de *Difracción de rayos X*, ***Microscopía electrónica de Barrido*** (SEM, por sus siglas en ingles), ***ensayos mecánicos*** (como por ejemplo el estudios de tracción) y ***cromatografía de gases***.

Debido a que la humedad tiene una gran influencia sobre la conductividad de los electrolitos poliméricos, se sugiere desarrollar estudios de conductividad iónica en función relativa de las membranas, buscando así caracterizar la relación existente entre estas dos variables.

En los estudios de conductividad se presentaron varias regiones de conducción en función de la frecuencia (altas, bajas y medias), donde sólo se analizó el semi-círculo de menor frecuencia, el cual describe el comportamiento conductor del bulto. Sin embargo, es recomendable analizar el comportamiento de los demás portadores de carga a partir de la determinación de las resistencias extrapolando los demás semi-círculos con el eje de la impedancia real.

BIBLIOGRAFIA

- [1] COSTAMAGNA, Paola and SRINIVASAN, Supramaniam. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part I. Fundamental scientific aspects, *Journal of Power Sources*, Volume 102, Issues 1-2, 1 December 2001, p. 242.
- [2] COSTAMAGNA, Paola and SRINIVASAN, Supramaniam. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part II. Engineering, technology development and application aspects, *Journal of Power Sources*, Volume 102, Issues 1-2, 1 December 2001, p. 253.
- [3] FERNANDEZ, R; FERREIRA-APERICRO, P. and DAZA, L. PEMFC electrode preparation: influence of the solvent composition and evaporation rate on the catalytic layer microstructure, *J. Power Sources* 151 (2005), p. 18.
- [4] BENITEZ, R; SOLER, J. and DAZA, L. Novel method for preparation of PEMFC electrodes by the electrospray technique, *J. Power Sources* 151 (2005), p. 108.
- [5] THANGAMUTHU, R. and LIN, C.W, Membrane electrode assemblies based on sol–gel hybrid membranes—a preliminary investigation on fabrication aspects, *J. Power Sources* 150 (2005), p. 48.
- [6] BRUNETTI, Adele; BARBIERI, Giuseppe and DRIOLI, Enrico. A PEMFC and H₂ membrane purification integrated plant, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Volume 47, Issue 7, July 2008, p. 1081.
- [7] MING FERNG, Yuh and SU, Ay. A three-dimensional full-cell CFD model used to investigate the effects of different flow channel designs on PEMFC performance, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 32, Issue 17, December 2007, p. 4466.
- [8] RAJALAKSHMI, N. and DHATHATHREYAN, K.S. Catalyst layer in PEMFC electrodes—Fabrication, characterization and analysis, *Chemical Engineering Journal*, Volume 129, Issues 1-3, 1 May 2007, p. 31.
- [9] STARZ, K. A *et al.* Characteristics of platinum-based electrocatalysts for mobile PEMFC applications, *Journal of Power Sources*, Volume 84, Issue 2, December 1999, p. 167.
- [10] NA YU, Ha *et al.* Composite endplates with pre-curvature for PEMFC (polymer electrolyte membrane fuel cell) Composite Structures, Volume 92, Issue 6, May 2010, p. 1498.
- [11] WANG, L. *et al.* Corrosion properties and contact resistance of TiN, TiAlN and CrN coatings in simulated proton exchange membrane fuel cell environments, *Journal of Power Sources*, Volume 195, Issue 12, 15 June 2010, p. 3814.
- [12] SANTARELLI, M.G. and TORCHIO, M.F. Experimental analysis of the effects of the operating variables on the performance of a single PEMFC, *Energy Conversion and Management*, Volume 48, Issue 1, January 2007, p. 0.

- [13] CHANG, H. *et al.* Materials and processes for small fuel cells, *Solid State Ionics*, Volume 148, Issues 3-4, 2 June 2002, p. 601.
- [14] KAYTAKOĞLU, Süleyman and AKYALÇIN, Levent. Optimization of parametric performance of a PEMFC *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 32, Issue 17, December 2007, p. 4418
- [15] CHU, Deryn and JIANG, Rongzhong. Performance of polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) stacks: Part I. Evaluation and simulation of an air-breathing PEMFC stack, *Journal of Power Sources*, Volume 83, Issues 1-2, October 1999, p. 128.
- [16] BUSSAYAJARN, Narissara *et al.* Planar air breathing PEMFC with self-humidifying MEA and open cathode geometry design for portable applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 34, Issue 18, September 2009, p. 7761.
- [17] WANG, C. *et al.* Preparation and evaluation of a novel self-humidifying Pt/PFSA composite membrane for PEM fuel cell, *Chemical Engineering Journal*, Volume 112, Issues 1-3, 1 September 2005, p. 87.
- [18] ZHANG, Guangsheng *et al.* Simultaneous measurement of current and temperature distributions in a proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, Volume 195, Issue 11, 1 June 2010, p. 3597.
- [19] SHI, Weiyu *et al.* The effect of H₂S and CO mixtures on PEMFC performance, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 32, Issue 17, December 2007, p. 4412.
- [20] OUS, Talal and Arcoumanis, C. The formation of water droplets in an air-breathing PEMFC, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 34, Issue 8, May 2009, p. 3476.
- [21] AYED, A; BOUET, J. and FAUVARQUE, F.J. Comparative study of protonic conducting polymers incorporated in the oxygen electrode of the PEMFC, *J. Power Sources* 149 (2005), p. 66.
- [22] WILKINSON, David P. *et al.* Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Materials Properties and Performance. Editorial CRC Press, 2009.
- [23] PEINEMANN, Klaus Viktor and PEREIRA NUNES, Suzana. Membrane Technology: Membranes for Energy Conversion. Editorial Wiley-VCH, Vol. 2, 2008.
- [24] EG&G, Technical Services. Fuel Cell Handbook. Parsons, Inc., 2000.
- [25] SAMMES, Nigel (Ed). Fuel Cell Technology: Reaching Towards Commercialization. Editorial Springer, 2006.
- [26] VANSTON, John and ELLIOT, Henry. Fuel Cells: A Technology Forecast, Implications for Community & Technical Colleges in the state of Texas. Editorial TSTC Publishing, 2003.
- [27] HOOGERS, Gregor. Fuel Cell Technology Handbook. Editorial CRC Press, 2003.

- [28] BUCHI, Felix N; INABA, Minoru and SCHMIDT, Thomas J. Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability. Springer, 2009.
- [29] PANYUKOV, Sergei and RABIN, Yitzhak. Statistical physics of polymer gels - Physics Report 269. Editorial Elsevier, Vol. 269, 1996.
- [30] KOROLYOV, Gennady V. and MOGILEVICH, Michael. Three-Dimensional Free-Radical Polymerization: Cross-Linked and Hyper-Branching Polymers. Editorial Springer, 2009.
- [31] SCIENCE LAB.COM. Material Safety Data Sheet, Glutaraldehyde Solution, 50% MSDS [Online]. United States: [cited 9 May 2010]. Available from < <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9924161>>.
- [32] GABBOTT, Paul. Principles and Applications of Thermal Analysis. Editorial Wiley-Blackwell, 2007.
- [33] MENCZEL, Joseph D. and PRIME, R. Bruce. Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications. Editorial Wiley, 2009.
- [34] CONWAY, B. E; BOCKRIS, J. O'M and WHITE, Ralph E. Modern Aspects of Electrochemistry No. 32. Editorial Springer, 1999.
- [35] AGEL, E; BOUET, J and FAUVARQUE, J. F. Characterization and use of anionic membranes for alkaline fuel cells, Journal of Power Sources, Volume 101, Issue 2, 15 October 2001, p. 267.
- [36] CASALBORE - MICELI, G *et al.* Investigations on the ion transport mechanism in conducting polymer films, Solid State Ionics, Volume 131, Issues 3-4, 2 June 2000, p. 311.
- [37] OLSEN, Ibl; KOKSBANG, Rene and SKOU, Eivind. Transference number measurements on a hybrid polymer electrolyte, Electrochimica Acta, Vol. 40, Issue 11, August 1995, p. 1701.
- [38] FAUVARQUE, J. F. *et al.* Alkaline poly(ethylene oxide) solid polymer electrolytes. Application to nickel secondary batteries, Electrochimica Acta, Vol. 40, Issues 13-14, October 1995, p. 2449.
- [39] FAUVARQUE, J. F. *et al.* A new class of PEO-based SPEs: structure, conductivity and application to alkaline secondary batteries, Electrochimica Acta, Vol. 43, Issues 10-11, 1998, p. 1163.
- [40] VASSAL, N; SALMON, E. and FAUVARQUE, F. Electrochemical properties of an alkaline solid polymer electrolyte based on P(ECH-co-EO), Electrochimica Acta, Vol. 45, Issues 8-9, 3 January 2000, p. 1527.
- [41] VASSAL, N; SALMON, E. and FAUVARQUE, F. Nickel/metal hydride secondary batteries using an alkaline solid polymer electrolyte, Journal Electrochem. Soc. 146, 1999, p. 20.
- [42] YANG, C.C. and LIN, S.J. Alkaline composite PEO-PVA-glass-fibre-mat polymer electrolyte for Zn-air battery, Journal of Power Sources, Vol. 112, Issue 2, 14 November 2002, p. 497.
- [43] YANG, Chun – Chen. Synthesis and characterization of the cross-linked PVA/TiO₂ composite polymer membrane for alkaline DMFC, Journal of Membrane Science, Vol. 288, Issues 1-2, 1 February 2007, p. 51.

- [44] LEWANDOWSKI, A. Supercapacitor based on activated carbon and polyethylene oxide–KOH–H₂O polymer electrolyte, *Electrochimica Acta*, Vol. 46, Issue 18, 31 May 2001, p. 2777.
- [45] YANG, Chun – Chen and SHENG, Jen Lin. Preparation of composite alkaline polymer electrolyte, *Materials Letters*, Vol. 57, Issue 4, December 2002, p. 873.
- [46] YANG, Chun – Chen and SHENG, Jen Lin. Preparation of alkaline PVA-based polymer electrolytes for Ni–MH and Zn-air batteries, *J. Appl. Electrochem*, Vol. 33, Issue 4, 2003, p. 777.
- [47] AGEL, Éric *et al.* Utilisation d'électrolyte solide polymère dans les piles à combustibles alcalines, *Annales de Chimie Science des Matériaux*, Vol. 26, Issue 4, July-August 2001, p. 59.
- [48] AGEL, Éric; BOUET, J. and FAUVARQUE, J.F. Characterization and use of anionic membranes for alkaline fuel cells, *Journal of Power Sources*, Vol. 101, Issue 2, 15 October 2001, p. 267.
- [49] CHO, Ki - Yun. Proton conducting semi-IPN based on Nafion and crosslinked poly(AMPS) for direct methanol fuel cell, *Electrochimica Acta*, Vol. 50, Issues 2-3, 30 November 2004, p. 588.
- [50] SHEN, M. *et al.* Grafted polymer electrolyte membrane for direct methanol fuel cells, *Journal of Membrane Science*, Vol. 251, Issues 1-2, 1 April 2005, p. 121.
- [51] VARGAS, Rubén; FERNANDEZ, J. E. and DIOSA, Jesús Evelio. Thermal and transport properties of the polymer electrolyte based on poly(vinyl alcohol)-LiOH-H₂O In: XVII Simposio Latinoamericano de Física del Estado Sólido (SLAFES), 2004, Habana. *Physica Status Solidi A/B*, 2004.
- [52] VARGAS, Rubén *et al.* Desarrollo de conductores protónicos basados en polímeros y nanopartículas cerámicas In: Segundas Jornadas Iberoamericanas de Pilas de Combustible e Hidrógeno-2JIPCH, 2006, Buenos Aires, 2006.
- [53] CASTRO, W; ZAPATA, V. H. and VARGAS, Rubén. Electrical conductivity relaxation in PVOH-LiClO₄-Al₂O₃ In: The 10th International Symposium on Polymer Electrolytes, 2006, Foz do Iguazu, 2006.
- [54] ZAPATA, V. H. *et al.* More studies on the PVOH+LiH₂PO₄+H₂O polymer system In: The 10th International Symposium on Polymer Electrolytes, celebrado en Foz do Iguazú, 2006.
- [55] CASTILLO, Roberto *et al.* Phase behavior and ionic transport in the polymer electrolyte PEO-CF₃COOK In: The 10th International Symposium on Polymer Electrolytes, 2006, Foz do Iguazu, 2006.
- [56] CASTRO, W *et al.* Ion dynamics in PVOH-LiClO₄ polymer electrolytes modified by nanoporous Al₂O₃ In: The Sixth International Conference on Low Dimensional Structures and Diveces, 2007, Archipiélago de San Andres, 2007.
- [57] LIZCANO VALBUENA, William; PAGANIN, Valdecir and Ernesto R. Methanol electro-oxidation on gas diffusion electrodes prepared with Pt–Ru/C catalysts, *Electrochimica Acta*, Vol. 47, Issues 22-23, 30 August 2002, p. 3715.

- [58] NAKAGAWA, Nobuyoshi and XIU, Yikun. Performance of a direct methanol fuel cell operated at atmospheric pressure, *Journal of Power Sources*, Vol. 118, Issues 1-2, 25 May 2003, p. 248.
- [59] PARK, Gu –Gon *et al.* Pore size effect of the DMFC catalyst supported on porous materials, *Journal of Power Sources*, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 28, Issue 6, June 2003, p. 645.
- [60] FUKUNAGA, Hiroshi *et al.* Impedance of vapor feed direct methanol fuel cells—polarization dependence of elementary processes at the anode, *Electrochimica Acta*, Vol. 49, Issue 13, 30 May 2004, p. 2123.
- [61] BAGLIO, V. *et al.* Nafion–TiO₂ composite DMFC membranes: physico-chemical properties of the filler versus electrochemical performance, *Electrochimica Acta*, Vol. 50, Issue 5, 15 January 2005, p. 1241.
- [62] DEIVARAJ, T.C. and LEE, Jim Yang. Preparation of carbon-supported PtRu nanoparticles for direct methanol fuel cell applications – a comparative study, *Journal of Power Sources*, Vol. 142, Issues 1-2, 24 March 2005, p. 43.
- [63] PANERO, S. *et al.* Composite poly(vinyl alcohol) membranes for fuel cell application, *Journal of Power Sources*, Vol. 142, Issues 1-2, 24 March 2005, p. 43.
- [64] FURUKAWA, Kazuyoshi; OKAJIMA, Keiichi and SUDOH, Masao. Structural control and impedance analysis of cathode for direct methanol fuel cell, *Journal of Power Sources*, Vol. 139, Issues 1-2, 4 January 2005, p. 9.
- [65] CHOI, Jong – Ho *et al.* A polyaniline supported PtRu nanocomposite anode and a Pd-impregnated nanocomposite Nafion membrane for DMFCs, *Solid State Ionics*, Vol. 176, Issues 39-40, December 2005, p. 3031.
- [66] SILVA, V.S. *et al.* Performance and efficiency of a DMFC using non-fluorinated composite membranes operating at low/medium temperatures, *Journal of Power Sources*, Vol. 145, Issue 2, 18 August 2005, p. 485.
- [67] HAYDEN, B.E; MALEVICH, D.V. and PLETCHER, D. Platinum catalysed nanoporous titanium dioxide electrodes in H₂SO₄ solutions, *Electrochem. Commun.* 3, 2001, p. 395.
- [68] ANTOLINI, E. Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review, *Mater. Chem. Phys.* 78 (2003), p. 563.
- [69] LU, G.Q. and WANG, C.Y. Development of micro direct methanol fuel cells for high power applications, *Journal of Power Sources*, Vol. 144, Issue 1, 1 June 2005, Pages 141.
- [70] KIM, Jin – Ho *et al.* Performance of air-breathing direct methanol fuel cell with anion-exchange membrane, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, Issue 2, January 2010, p. 768.
- [71] CHEN, C. Y. and YANG, P. Performance of an air-breathing direct methanol fuel cell, *Journal of Power Sources*, Vol. 123, Issue 1, 15 September 2003, p. 37.
- [72] SHIMIZU, Takahiro *et al.* Design and fabrication of pumpless small direct methanol fuel cells for portable applications, *Journal of Power Sources*, Vol. 137, Issue 2, 29 October 2004, p. 277.

- [73] KORDESCH, Karl; HACKER, Viktor and BACHHIESL, Udo. Direct methanol–air fuel cells with membranes plus circulating electrolyte, *Journal of Power Sources*, Journal of Power Sources, Vol. 96, Issue 1, 1 June 2001, p. 200.
- [74] LIU, J.G *et al.* The effect of methanol concentration on the performance of a passive DMFC, *Electrochemistry Communications*, Vol. 7, Issue 3, March 2005, p. 288.
- [75] VARGAS, Ruben *et al.* Solids, *Journal of chemical physics*, Vol. 59, 1998, p. 305.
- [76] VARGAS, Ruben *et al.* The thermoelectric power of chromel at low temperatures, *Physica Status Solidi PSS-b*, Vol. 220, 2000, p. 467.
- [77] DELGADO, I. *et al.* Ionic Conductivity in the Polymer Electrolytes PEO/CF₃COONa, *Physica Status Solidi PSS-b*, Vol. 220, 2000, p. 625.
- [78] DIOSA, Jesús Evelio. *et al.* Phase Transitions in LiNH₄SO₄ below and above room temperature, *Physica Status Solidi PSS-b*, Vol. 220, 2000, p. 651.
- [79] MATA LLANA, E. *et al.* New Phase Boundaries in Kx(NH₄)_{1-x}I at low-temperatures, *Physica Status Solidi PSS-b*, Vol. 220, 2000, p. 655.
- [80] VARGAS, M. A; VARGAS, Rubén and MELLANDER, B. E. Phase behavior of a PVAL based solid polymer proton conductor, *Physica Status Solidi PSS-b*, Vol. 220, 2000, p. 615.
- [81] VERNE, Julio. La isla misteriosa [En línea]. Digitalizado por LIBROdot.com. Consultado el 27 de Octubre de 2010, versión disponible en <http://juntoalbosque.files.wordpress.com/2009/04/isla-misteriosa-la.pdf>, p. 217.
- [82] GROVE, William Robert. On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum, *Philosophical Magazine and Journal of Science* vol. XIV (1839), p. 127-130. Disponible en internet en <http://electrochem.cwru.edu/estir/hist/hist-15-Grove-1.pdf> [Consultado 30 de Octubre de 2010].
- [83] DOMINGUEZ, Juna José. Celdas de combustible (I). Alcatel España. *En: Anales de mecánica y electricidad*, (Marzo – Abril 2002); p. 15. Universidad de la Rioja, Facultad de Ingeniería.
- [84] WEIDLICH, Erhard. Constitución y funcionamiento de las pilas de combustible. Editorial Siemens Aktiengesellschaft & Marcombo S.A, ep 11, 1987, p. 5.
- [85] VOIGT, C; HOELLER, S. and KUETER, U. Fuel Cell Technology for classroom Instruction. Editorial Books on Demand GmbH – h-tec, 2005.
- [86] QUEVEDO CASIN, Joseba. Diseño y evaluación de u sistema de control de la pila de combustible (Enero 2006). Universidad Politécnica de Cataluña, Facultad de Ingeniería. [Consultado 06 de enero de 2009]. Disponible en Internet: http://websac.upc.es/wwwsac/users/fcsys/MEMORIA_PILA_SALVADOR_2006.doc, p. 10.
- [87] CANO CASTILLO, Ulises. Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica. *Revista Aplicaciones Tecnológicas*, Boletín iie (1990). Consultado 06 de enero de 2009. Disponible en Internet: <http://www.iie.org.mx/reno99/apli.pdf>, p. 209.

- [88] TIBAQUIRÁ, Juan E; ROZO, Sandra M. Celda de combustible tipo membrana de intercambio protónico. En: Scientia et Technica Año XIII, Diciembre 2007. Universidad Tecnológica de Pereira, Facultad de Ingeniería, p. 280.
- [89] FIERRO, J. L. *et al.* Avances en las celdas de combustible de intercambio protónico (PEM): alimentación con etanol. En: Pilas de combustible e hidrógeno, Abril del 2007. Departamento de Ingeniería Química, Facultad de ciencias y tecnología, Universidad del País Vasco / EHU, p. 74-75.
- [90] D. C. Dayton, *et al.* Fuel Cell Integration - A Study of the Impacts of Gas Quality and Impurities. National Renewable Energy Laboratory, Golden, EEUU, 2001.
- [91] IEA, World Energy Outlook, International Energy Agency, Paris, 2004.
- [92] IEA, World Energy Outlook 2010, International Energy Agency, Paris, 2010.
- [93] British Petroleum Corporation, BP Statistical Review of World Energy, 2006, British Petroleum, London, 2006, <http://www.bp.com/statisticalreview/>.
- [94] IEA (International Energy Agency). 2005. Renewables information 2005, IEA, Paris.
- [95] IAEA (International Atomic Energy Agency). 2005. Energy, electricity and nuclear power estimates to 2030, Reference data Series No. 1, Vienna, Austria.
- [96] GRUPO INTERGUBERNAMENTAL DE EXPERTOS SOBRE EL CAMBIO CLIMÁTICO. Cambio climático 2007 – Informe de síntesis. Ginebra, Suiza (2008). Consultado el 23 de Febrero de 2008.
- [97] U.S. DEPARTMENT ENERGY. Fuel Cells. Washington, USA: Energy Efficiency and Renewable Energy.
- [98] PALMER, David. Ask an Astrophysicist [En línea], USA: NASA. Consultado el 11 de Diciembre de 2010. Disponible en http://imagine.gsfc.nasa.gov/docs/ask_astro/answers/971113i.html.
- [99] LINARES HURTADO, José Ignacio y MORATILLA SORIA, Beatriz Yolanda. El hidrógeno como vector energético (I/II). En anales de mecánica y electricidad, Marzo – Abril 2007, p. 11.
- [100] GRAY, Fiona M. Solid Polymer: Electrolytes: Fundamental and Technological Application. New York, 1991.
- [101] VASHISHTA, P; MUNDY, J.N. and SHENOY, G. K. Fast ion transport in solids: electrodes, and electrolytes. Editorial North Holland, USA 1979.
- [102] OLIVEIRA PASTORE, Heloise. Conducción Iónica y Electrólitos Sólidos. Chemkeys - Libertad para aprender, Febrero 2001. Universidad Estatal de Campiñas, Instituto de Química, Brasil, p. 2.
- [103] SHIRAKAWA, Hideki; MacDIARMID, Alan G; HEEGER, Alan J. The novel Prize in Chemistry, 2000: Conductive Polymers. The Royal Swedish Academy of Cience.
- [104] FERNANDEZ OTERO, Toribio. Polímeros Conductores: síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas. Revista Iberoamericana de Polímeros, Vol. 4, 2003. Cartagena - España.

- [105] CHOY, Marisela M. Polímeros Conductores como alternativa tecnológica en la protección de nuestro ambiente. Laboratorio de Electroquímica, Departamento de Química, Facultad de ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida – Venezuela.
- [106] MANZO, Michelle A. Polymer energy rechargeable system battery being developed (June 25 de 2003). National Aeronautics and Space Administration [Consultado 17 de febrero de 2011]. Disponible en Internet: <http://www.grc.nasa.gov/WWW/RT/RT2002/5000/5420manzo.html>.
- [107] BILLMEYER, F. W. Jr. Textbook of Polymer Science. John Wiley & Sons. New York, 1984.
- [108] ARMAND, M. B. Polymer Electrolytes Reviews. Elsevier Applied Science, Vol. 1. London, 1987.
- [109] J. P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, 1953, p. 444.
- [110] BERBERO, Cesar Alfredo. Polímeros Conductores y semiconductores. De la biología a la nanotecnología. Argentina. Asociación Argentina de Materiales, Septiembre 2005. Universidad Nacional Río Cuarto, Programa de Desarrollo de Materiales Avanzados, p. 1.
- [111] MacCALLUM, J.R. and VINCENT, C.A. Polymer electrolytes: reviews I. Elsevier, London (1987).
- [112] MacCALLUM, J.R. and VINCENT, C.A. Polymer electrolytes: reviews II. Elsevier, London (1987).
- [113] HASSAN, C.M. and PEPPAS, N.A. Advances in Polymer Science, vol. 153. Springer – Verlag, Berlin Heidenberg (2000).
- [114] SCROSATI, B. Applications of electroactive polymers. Chapman Hall, London (1993).
- [115] GRAY, F.M. Polymer electrolytes. RSC materials monographs, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (1997).
- [116] H. Eliasson, Dielectric and Conductivity Studies of a Silver ion Conducting Polymer, Ph.D. thesis, Chalmers University of Tecnology.
- [117] M. Armand; Solid State Ionics 69 (1994) 309.
- [118] M. A. Ratner, D. F. Shriver; Ion Transport in Solvent-Free Polymers, Chem. Rev. 88 (1988), p. 109-124.
- [119] Ernesto R. Gonzalez, Tatiana J. P. Freire; Effect of membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 503 (2001) 57-68.
- [120] R.I. Mattos, C.E. Tambelli, J.P. Donoso, A. Pawlicka; NMR study of starch based polymer gel electrolytes: Humidity effects, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 1461.
- [121] ZAPATA SANCHEZ, Víctor Hugo. Estudio térmico y eléctrico del sistema polimérico formado con polialcohol de vinilo (PVOH), fosfato dihidrogenado de litio (LiH_2PO_4), alúmina (Al_2O_3) y agua (H_2O) [CD-ROM]. Santiago de Cali: Universidad del Valle. Facultad de Ciencias Naturales y Exactas. Departamento de Física, 2008. 1 CD-ROM.

- [123] YANG Chun-Chen; LIN, Sheng-Jen y WU, Gwo-Mei. Study of ionic transport properties of alkaline poly(vinyl) alcohol-based polymer electrolytes. *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 92, Issue 1, July 2005, p. 251-255.
- [124] YANG Chun-Chen. Polymer Ni–MH battery based on PEO–PVA–KOH polymer electrolyte. *Journal of Power Sources*, Vol. 109, Issue 1, 15 June 2002, p. 22-31.
- [125] MILLS, Ben. Ball and stick model of part of the crystal structure of rutile, one of the mineral forms of titanium dioxide, TiO₂. Disponible en internet en: <http://es.wikipedia.org/wiki/Archivo:Rutile-unit-cell-3D-balls.png>, consultado el 05 de Abril del 2010.
- [126] MILLS, Ben. Space filling model of part of the crystal structure of potassium hydroxide, KOH. Disponible en internet en: <http://es.wikipedia.org/wiki/Archivo:Potassium-hydroxide-xtal-3D-vdW.png>, consultado el 05 de Abril del 2010
- [127] BREAKTHROUGH TECHNOLOGIES INSTITUTE. Fuel Cell Basics Benefits [En línea]. Washington, USA: FUEL CELL 2000, Consultado el 6 de Diciembre de 2010. Disponible en <http://www.fuelcells.org/basics/benefits.html>.
- [128] STUART ISLAND ENERGY INITIATIVE. Fuel Cell System [En línea]. Washington, USA. Consultado el 6 de Diciembre de 2010. Disponible en <http://www.siei.org/mainpage.html>.
- [129] Portal del Ente Regional de la Energía - EREN. Tecnología de las pilas de combustible [En línea], Castilla y León - España. Consultado el 10 de Diciembre de 2010. Disponible en http://www.eren.jcyl.es/web/jcyl/EREN/es/Plantilla100/1266564013688/_/_/.
- [130] SAVADOGO, O. Emerging membranes for electrochemical systems: Part II. High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications. *Journal of Power Sources*, Volume 127, Issues 1-2, 10 March 2004, p. 135-161.
- [131] HASSAN, C.M. and PEPPAS, N.A. *Advances in Polymer Science*. Springer-Verlag, Volume 153, Berlin (Heidenberg) 2000.
- [132] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compilado por A. D. McNaught y A. Wilkinson. Editorial Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Versión en línea disponible en <http://goldbook.iupac.org> (2006).
- [133] MENCZEL, Joseph D. and PRIME, R. Bruce. Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications. Editorial Wiley (2009), p. 1.
- [134] HATAKEYAMA, T and QUINN, F. X. Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science. National Institute of Materials and Chemical Research, Ibaraki, Japan (1995), p. 39.
- [135] DUVAL, C. *Inorganic Thermogravimetric Analysis*. Elsevier, Amsterdam, 1963.

- [136] DODD, J. W. and TONGE K. H. Thermal Methods, John Wiley and Sons, London, 1987, p. 17.
- [137] GUITTERMAN, Moshe and HALPERN, Vivian. Phase Transitions: A brief account with modern applications. Editorial World Scientific, 2004. Bar-Ilan University, Israel; p. 1.
- [138] PUNGOR, Erno. A Practical Guide to Instrumental Analysis. Boca Raton, Florida. 1995, p. 183.
- [139] DEAN, John A. The Analytical Chemistry Handbook. New York. McGraw Hill, Inc. 1995, p. 15.2.
- [140] HIPPEL, A. R. Dielectrics and Waves. Editorial John Wiley & Sons, New York, 1954.
- [141] PRINCETON APPLIED RESEARCH, Basic of electrochemical Impedance AC-1 (Manual).
- [142] BARSOUKOV, Evgenij and MACDONALD, J. Ross. Impedance Spectroscopy - Theory, Experiment, and Applications. Editorial John Wiley & Sons. Hoboken, New Jersey (2005), p. 15.
- [143] O'HAYRE, Ryan *et al.* Fuel Cell fundamentals. Editorial John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey (2006), p. 11.
- [144] BARSOUKOVAND, Evgenij and MACDONALD, Ross. Impedance spectroscopy theory experiment and applications. Editorial John Wiley & Sons, second edition. New Jersey (USA), 2005.
- [145] ZAWODZINSKI, Thomas A; SPRINGER, Jr. and URIBE, Shimshon. Characterization of polymer electrolytes for fuel cell applications Solid State Ionics, Volume 60, Issues 1-3, March 1993, Pages 199-211.
- [146] DUPONT. DuPont Fuel Cells [On line], Electrochem INC. Consultado el 19 de Marzo de 2010. Disponible en: <http://fuelcell.com/techsheets/Nafion%201135%20115%20117.pdf>.